

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1883 . Juli-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1883



CPmg

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

SECHSZEHNTER JAHRGANG.

JULI—DECEMBER.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1883.

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

Annalen
Geschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt



Sitzung vom 9. Juli 1883.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Hugo Erdmann, Strassburg i./E.;
Konrad Kerez,
Carl Klotz, } Tübingen;
Wilhelm Schweitzer, }
Clarence Bancroft, Fluntern-Zürich;
Dr. Hinsberg, } Freiburg i./B.;
Karl Motz, }
Dr. G. Neumann, Friedrichshagen bei Berlin;
L. Weitz, Zürich;
J. Mašín, Prag;
Dr. Alexander Veith;
Wukasin Panaotovic, Zombor [Ungarn].

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gustav Adt, } Laborat. der techn. Hochschule,
Theodor Beuckieser, } München (durch Jos. Plöchl
und W. v. Miller);
Sigismund Schmitz, Assistent am chem. Univers.-Laborat.
Wiesbaden (durch E. Hinter und W. Fresenius);
William James Sell, demonstrator auf chemistry, Univer-
sity of Cambridge [England] (durch J. Walker und
O. Wallach);
F. Tegetmeier, }
A. C. Ponder, } Universitäts-Laborator., Freiburg i./Br.
E. Tölle, } (durch Ad. Claus und
A. Anesorg, } C. Willgerodt);
H. Burchert, }
P. Stegelitz, }
O. Voltz, }
H. Howitz, }

Edwin Ackermann, Ecole de Chimie, Genève (durch
C. Graebe und Regelsberger);

Rudolph Haarmann, Carlstr. 14, Berlin N.W. (durch
Ferd. Tiemann und R. Ludwig).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

462. Bersch, Joseph. Die Verwerthung des Holzes auf chemischem Wege. Wien, Pest, Leipzig 1883.
463. Grandhomme. Die Theerfarben-Fabriken der Actien-Gesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a. M. in sanitärer und socialer Beziehung. Heidelberg 1883.
1445. Jörgensen. P. M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. Sep.-Abdr.
1446. Schmalzigang, Hermann. Ueber Diphtalyl und Phtalsäureäther. Ein Beitrag zur Frage über die Constitution des Phtalylehlorids. Inaug.-Diss. Erlangen 1883.
1447. Spring, W. Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression.
1448. —. Quelques observations à propos de la duplothiacétone.
1449. —. Formation de quelques arsénures métalliques par l'action de la pression. Sep.-Abdr.
1450. Frazer, Persifor. Notes from the literature on the geology of Egypt, and examination of the syenitic granite of the obelisk which lieut. comdr Goringe, U. S. N., brought to New York.
1451. —. The iron ores of the Middle James River.
1452. Hill, Albert F. Managment of structural steel.
1453. Troilius, Magnus. The analysis of furnace gases. — The determination of copper in steel.
1454. Schäffer, Charles A. On the occurrence of gold in Williamson County, Texas.
1455. Williams, Albert jr. Note on settling-tanks in silver mills.
1456. Stone, G. C. The determination of manganese in spiegel.

Der Vorsitzende:

G. Kraemer.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

325. Orme Masson: Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Glycerin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Vor einiger Zeit beobachtete Hr. Professor Crum Brown, dass beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Glycerin die Flüssigkeit sich allmählich in zwei Theile theilt und dass der eine derselben aus einer durch Wasser leicht zersetzlichen Substanz besteht. Kürzlich wurde seine Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Umstand gelenkt und überliess er mir die nähere Untersuchung in freundlichster Weise.

Hierzu verwendete ich das reine Glycerin des Handels und entwickelte das Salpetrigsäureanhydrid aus glasiger arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35. Wird das Gas direkt in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, so wird es schnell absorbirt, während die Flüssigkeit gelb wird und ihre klebrige Beschaffenheit verliert; die Temperatur erhöht sich, bis Zersetzung eintritt, unter heftiger Entwicklung von Stickstoffoxyd, welche solange anzudauern scheint, als noch oxydirbares Glycerin vorhanden ist. Wird indessen das Salpetrigsäureanhydrid durch Ueberleiten über geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet und die Röhre, welche das Glycerin enthält, durch fliessendes Wasser kühl gehalten, so geht die Absorption ganz ruhig von Statten und ohne eine Entwicklung von Stickstoffoxyd.

Die Flüssigkeit nimmt hierbei an Masse (dem Volumen nach bis etwa zum zwei und ein halbfachen) und an Beweglichkeit beträchtlich zu; ihre Farbe durchwandert alle Stadien von gelb und braun und wird schliesslich gegen Ende der Reaktion dunkelgrün. Dieser Punkt ist leicht bestimmbar; der Röhreninhalt besteht dann aus zwei Flüssigkeiten mit verschiedenem Lichtbrechungsvermögen, die nur durch die Bewegung, welche die Gasblasen hervorrufen, theilweise vermischt sind. Das Einleiten des Salpetrigsäureanhydrids setzt man noch einige Zeit hernach fort und hört erst damit auf, wenn sich die Flüssigkeit von selbst in zwei Theile spaltet. Von diesen ist der kleinere eine wässrige Lösung von salpetriger Säure und Oxydationsprodukten des Glycerins, welche ich bisher nur theilweise untersucht habe. Der grössere Theil dagegen besteht aus dem Salpetrigsäureglycerinäther, enthält aber auch Salpetrigsäureanhydrid und Oxydationsprodukte in Lösung. Der letztere Theil beträgt dem Volumen nach etwa viermal so viel als der wässrige Theil, welcher sich bald oben, bald unten abscheidet je nach seiner Dichtigkeit, welche von der Dauer der Gaseinleitung abhängt. Beide Theile müssen sofort nach der Beendigung der Reaktion getrennt werden, da sie in gegenseitiger Berührung unter Entbindung von Stickstoffoxyd auf einander wirken.

Reinigung des Salpetrigsäureäthers.

Die folgende Methode hat sich als die beste herausgestellt, um die Flüssigkeit von dem Ueberschuss des Salpetrigsäureanhydrids und den Oxydationsprodukten zu befreien, welche es gelöst enthält. Man führt sie in einen Destillirkolben über, welcher einerseits mit einem langen Condensationsrohr mit daran hängender Vorlage verbunden ist und auf dessen Boden andererseits durch den aufgesetzten Stopfen ein Glasrohr geführt wird, durch welches man einen schnellen Gasstrom zuleitet. Der ganze Apparat muss ebenso wie das Gas vollkommen trocken sein. Gewöhnlich habe ich als Gas Wasserstoff benutzt; jedoch würde Luft wahrscheinlich dieselben Dienste thun.

In erster Linie treten nunmehr erhebliche Mengen von rothen Dämpfen auf, welche durch den Gasstrom durch die Condensationsapparate weggeführt werden, und nimmt die Flüssigkeit nach und nach eine bernsteingelbe Farbe an, die indessen nach einer gewissen Zeit sich nicht weiter aufhellt. Der Kolben wird dann mit Hülfe eines vorsichtig darunter geschobenen Wasserbades allmählich erwärmt, während der Wasserstoffstrom ununterbrochen durchgeleitet wird; bei einer Temperatur, die je nach der Geschwindigkeit des Gasstroms variiert, beginnt dann die Flüssigkeit in die Vorlage überzudestilliren. Im Anfange der Destillation bildet sich immer eine gewisse Menge von rothen Dämpfen, doch ist dieselbe verhältnissmässig gering und wird durch den Wasserstoff schnell weggeführt. Die Flüssigkeit wird dann unter geringer Zersetzung, welche 100° oder einige 50° unter ihrem eigenen Siedepunkt statthat, überdestillirt. Schliesslich bleibt eine farblose klebrige Masse im Rückstande, bestehend aus Oxydationsprodukten des Glycerins. Bei erneuter Destillation des Uebergegangenen erhält man einen viel geringeren Rückstand und führt man die derartige Reinigung noch zwei oder drei Mal fort, so bekommt man ein ziemlich reines Oel, während die beim Beginn der Destillation auftretende Entwicklung rother Dämpfe beträchtlich reduzirt ist, wenn nicht vollständig aufgehoben.

Die Analysen führten zu folgenden Daten:

I. 0.2053 g gaben 0.1505 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser = 19.99 pCt. Kohlenstoff und 4.00 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2600 g gaben 0.1868 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser = 19.59 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1835 g gaben 0.1305 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser = 19.39 pCt. Kohlenstoff und 3.96 pCt. Wasserstoff.

IV. Der Stickstoff wurde nach Schlösing's Methode bestimmt. 0.923 g Flüssigkeit wurden in Eisesig gelöst und betrug das Totalvolumen der Lösung 33 ccm. Hiervon gaben 5 ccm (= 0.1398 g Substanz) 51 ccm Stickstoffoxyd; unter denselben Temperatur- und Druck-



verhältnissen ergaben 0.3 g von reinem Kaliumnitrat 68 pCt. Stickstoffoxyd. Dies beweist, dass die Substanz 22.31 pCt. Stickstoff enthält.

V. Eine zweite Stickstoffbestimmung führte zu 22.53 pCt. Stickstoff.

Berechnet für		Gefunden				
Glycerindinitrit	Glycerintrinitrit	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₃ 24.00	C ₃ 20.11	19.99	19.59	19.39	—	— pCt.
H ₆ 4.00	H ₅ 2.79	4.00	4.10	3.96	—	— »
N ₂ 18.66	N ₃ 23.46	—	—	—	22.31	22.53 »
O ₅ 53.33	O ₆ 53.63	—	—	—	—	— »

Beim Vergleich vorstehender Zahlen unter einander und mit den für Glycerintrinitrit berechneten muss man berücksichtigen, dass die Substanz sehr schwer rein zu erhalten und selbst dann äusserst leicht zur Zersetzung geneigt ist und dass die Analysen, obgleich stets mit kurz vorher überdestillirter Substanz ausgeführt, gleichwohl noch nicht ein völlig klares Bild der Zusammensetzung der letzteren geben werden. Jedenfalls kommen die Zahlen den für das Glycerintrinitrit verlangten sehr nahe, während sie nicht im Entferntesten zu der Formel des Dinitrits passen, und darf man wohl mit einigem Recht annehmen, dass die vorliegende Substanz nur wenig verunreinigt ist.

Eigenschaften des Glycerintrinitrits.

Die frisch destillirte Flüssigkeit ist beweglich, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und besitzt eine bernsteingelbe Farbe. Sehr wahrscheinlich ist sie in ganz reinem Zustande farblos, doch wollte es mir bisher nicht gelingen, sie so zu erhalten. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung ungefähr bei 150° C., wobei das übergehende Oel durch das sich abspaltende Salpetrigsäureanhydrid grün gefärbt ist; werden indessen die sich zuerst bildenden rothen Dämpfe durch einen trocknen Gasstrom sofort abgetrieben und sorgfältig entfernt, so destillirt der grössere Theil der Flüssigkeit unzersetzt (150—154° C.) und das Destillat besitzt die gewöhnliche Farbe. Das Experiment überzeugte mich davon, dass die vorhergängigen Destillationen auf dem Wasserbad unumgänglich nöthig sind, da ein Versuch, die unreine Flüssigkeit ohne Weiteres bei ihrem eigenen Siedepunkte überzutreiben, zu völliger Zersetzung der Substanz führte. Diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass die Flüssigkeit in ganz reinem Zustand vermuthlich ohne jede Zersetzung destillirbar ist. Ihr specifisches Gewicht, bei 10° C. bestimmt (Wasser von 15.5° C. = 1), beträgt 1.291. Sie verbrennt mit weisslicher Flamme. Unter dem Hammer explodirt sie nicht. Sie besitzt einen scharfen nitrosen Geruch in Folge der Zersetzung ihrer Dämpfe und bleichende Wirkung auf die Haut. Löslich

in Aether, Chloroform und Benzol, ist sie unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Kalter Eisessig löst sie mit grüner Farbe. Beim Erhitzen entwickelt die Lösung nitrose Dämpfe. Auch lässt die kalte Lösung langsam Stickstoffoxyd entweichen. Concentrirte Schwefelsäure greift das Glycerintrinitrit unter Entwicklung von rothen Dämpfen und eines farblosen Gases, eventuell unter Verkohlung, heftig an. Trockner Schwefelwasserstoff wirkt schnell reducirend, während sich Schwefel niederschlägt und beträchtliche Wärmeentbindung statthat. Eine Lösung von Kaliumcarbonat zersetzt sie unter Bildung von Kaliumnitrit, in dessen scheint zu gleicher Zeit stets ein Theil des Stickstoffs als Stickstoffoxyd hierbei zu entweichen. Krystallisirter Harnstoff wirkt sehr heftig; ein Gas entweicht und im Rückstande verbleibt eine farblose klebrige Flüssigkeit, vermuthlich Glycerin. Absoluter Alkohol zersetzt es ebenfalls sofort unter Erzeugung von Aethylnitrit.

Am meisten charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen Wasser. Beide Stoffe mischen sich nicht mit einander, aber reagiren auf einander, indem von ihrer Berührungsfläche aus ein gleichmässiges Aufsteigen von Gasblasen, aus Stickstoffoxyd bestehend, stattfindet. Bedeutend schneller findet diese Einwirkung beim Umschütteln oder durch Anwendung von Wärme statt. Erhitzt man wenig der Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Wasser, so entwickelt sich eine grosse Menge Stickstoffoxyd und die Flüssigkeit enthält freie Salpetersäure. Wird diese mit Kaliumcarbonat neutralisirt und die Lösung concentrirt, so erhält man eine klebrige Flüssigkeit, welche augenscheinlich Glycerin enthält. Wird aber hierbei nur eine geringe Wassermenge verwendet oder verdampft man die Flüssigkeit ohne sie zuvor zu neutralisiren, so findet Oxydation statt unter Erzeugung einer Säure, welche ein in Alkohol unlösliches Kalksalz liefert — vermuthlich Glycerinsäure. Die erste Wirkung des Wassers scheint demnach derart zu sein, dass sich das Glycerintrinitrit in Glycerin und salpetrige Säure umsetzt, welche letztere durch einen Ueberschuss von Wasser weiterhin in Stickstoffoxyd und Salpetersäure verwandelt wird.

Setzt man das Glycerintrinitrit der Luft aus, so zersetzt es sich langsam, wird grün und entwickelt Stickstoffoxyd; nach einigen Tagen zeigen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und in den unteren Theilen der sie enthaltenden Röhre Krystalle von Oxalsäure. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass die atmosphärische Feuchtigkeit Stickstoffoxyd frei macht, welcher seinerseits sofort Sauerstoff aufnimmt, sich von Neuem zersetzt und wieder aufnahmefähig wird, so dass die Oberfläche der Flüssigkeit beständig dem Angriff eines stark oxydirenden Agens ausgesetzt ist.

Unmöglich kann man die Flüssigkeit in reinem Zustande aufbewahren, nicht einmal auf einige Zeit. Selbst wenn sie sofort nach der Destillation vor der Einwirkung der Feuchtigkeit durch Versiegeln

der Flasche geschützt wird, zersetzt sie sich schnell, nimmt eine dunkelgrüne Färbung an durch Entwicklung von Salpétrigsäureanhydrid und sobald der Druck gross genug geworden ist, bewirkt sie die Zerschmetterung der Glasröhre. In dieser Eigenschaft gleicht sie dem Aethylnitrit. Im Dunkeln scheint die Zersetzung langsamer vorzuschreiten als im Tageslicht; doch habe ich die näheren Verhältnisse noch nicht studirt.

Gegenwärtig bin ich mit der weiteren Erforschung dieser Substanz beschäftigt und hoffe bald im Stande zu sein detaillirtere Angaben über ihre Zersetzungen machen zu können.

326. F. Gantter: Die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in den einzelnen Mostbestandtheilen.

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ansichten über die Betheiligung der Mostbestandtheile an der Lösung des Weinfarbstoffes sind verschieden. Nach der bis in die neueste Zeit hinein fast überall als unbedingt richtig geltenden Ansicht glaubte man, dass der Weinfarbstoff hauptsächlich erst während der Gärung durch den allmählich entstehenden Alkohol gelöst werde. Nessler¹⁾ trat dieser Ansicht entgegen, indem er nach angestellten Versuchen annahm, dass der Wärmegrad auf die Löslichkeit des rothen Farbstoffes der Traubenhüllen einen bedeutenden Einfluss ausübe, wobei aber an einer gleichzeitigen Mitwirkung des Alkohols nicht zu zweifeln sei. Aber auch diese Ansicht kann jetzt nicht mehr als richtig anerkannt werden, seitdem sich bei Ausübung des Reihlen'schen Verfahrens der Weinbereitung gezeigt hat, dass man im Stande ist, den Farbstoff der Traubenhüllen durch Erwärmen mit unvergohrenem Most, also bei gänzlicher Abwesenheit von Alkohol, beinahe vollständig auszuziehen. Es ist demnach sehr fraglich, ob sich der Alkohol an der Lösung des Farbstoffes überhaupt betheiligt; löst sich aber der Farbstoff nicht im Alkohol, so lässt sich nur annehmen, dass die übrigen Mostbestandtheile, nämlich Säure und Zucker, die Lösung bewirken. Die ganze Frage lässt sich aber experimentell leicht entscheiden, wenn man die in Betracht kommenden Lösungsmittel einzeln auf den Weinfarbstoff einwirken lässt. Der letztere lässt sich in einer für den Versuch vollkommen genügend reinen Form gewinnen, wenn man Traubenbeeren zerquetscht, rasch abpresst und

¹⁾ Behandlung des Weins 3. Aufl., S. 27.

dann mit Wasser so lange wäscht, bis alle Mostbestandtheile und das Traubenmark vollständig entfernt sind. In den Traubenhäuten bleibt dann der von allen Mostbestandtheilen getrennte Farbstoff zurück.

Behandelt man solche reine Traubenhaut mit verdünntem Alkohol, so zeigt sich, dass sowohl bei gewöhnlicher als bei höherer Temperatur nur eine geringe Menge Farbstoff in Lösung geht; etwas mehr Farbstoff erhält man mit reiner Zuckerlösung. Säuert man aber den Alkohol oder die Zuckerlösung mit nur wenig Weinsäure oder Weinsteinlösung an, so geht sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur viel Farbstoff in Lösung. Es ist somit sicher, dass die Säure des Mostes es ist, welche weitaus den grössten Theil des Farbstoffes löst.

Um ferner zu sehen, welchen Einfluss die Concentration der Säure und die Temperatur auf die Lösung des Farbstoffes ausübt, stellte ich noch weitere Versuche an; 1 g fein zerschnittener, lufttrockener Traubenhaut wurde mit 100 ccm Weinsäurelösung von 5, 10, 15 pro Mille Weinsäure im Liter bei 15° C. digerirt; zwei weitere Proben wurden 15 Minuten lang einer Temperatur von 50—100° C. ausgesetzt und dann mit der ersten Probe zusammen 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurden die Traubenhäute entfernt und die relative Menge des gelösten Farbstoffes der einzelnen Proben im Colorimeter bestimmt.

Es ergaben sich dabei — die Menge des durch Säure von 5 pro Mille Weinsäuregehalt bei 15° C. in 24 Stunden gelösten Farbstoffs = 1 gesetzt — folgende relative Werthe:

Temperatur	Säuregehalt pro Mille		
	5	10	15
15°	1.0	1.6	2.0
50°	2.3	2.5	2.3
100°	4.9	5.0	5.0

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

1) Die Concentration der Säure ist bei mittlerer Temperatur (15° C.) von Einfluss auf die Menge des gelösten Farbstoffes; bei höheren Temperaturen (50—100°) nimmt mit steigendem Säuregehalt die Menge des Farbstoffs nicht mehr zu.

2) Die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffs ist bei gleichbleibendem Säuregehalt abhängig von der Temperatur.

Um schliesslich noch den Einfluss des Zuckers auf die Löslichkeit des Weinfarbstoffes kennen zu lernen, wurden in je 100 ccm der be-

treffenden Säurelösung 20 g Zucker gelöst und die Proben wie früher behandelt, wobei folgende relative Werthe erhalten wurden:

Temperatur	Säuregehalt pro Mille		
	5	10	15
15°	1.0	1.3	1.4
50°	2.4	1.9	2.0
100°	3.3	2.9	3.3

Hieraus ergibt sich, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Zucker und Säure die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffs ebenfalls mit der Temperatur steigt; die Zunahme des Farbstoffs ist jedoch geringer als bei der Einwirkung der Säure allein.

Diese Versuche zeigen somit, dass weitaus der grösste Theil des Weinfarbstoffes durch den Einfluss der Säure und der Temperatur ohne wesentliche Mitwirkung der übrigen Mostbestandtheile in Lösung geht.

Ich gebe dieses Resultat nur als vorläufige Mittheilung, da ich zu der jetzigen Veröffentlichung der Versuche durch einen Angriff auf das Reihlen'sche Patent zur Weinbereitung gezwungen wurde. Im kommenden Herbste werde ich die Versuche in ausgedehnterem Maasse vornehmen.

Stuttgart, Chem. Laboratorium des Polytechnikums.

327. Eug. Bamberger: Ueber Melanurensäure.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

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

Vor kurzer Zeit¹⁾ beschrieb ich eine aus Dicyandiamid erhaltene Säure, welcher ich den Namen Dicyandiamidcarbonsäure beilegte, um anzudeuten, dass sie sich vom Dicyandiamid durch Mehrgehalt der Elemente der Kohlensäure unterscheidet. Ich wies damals auf die Aehnlichkeit mit dem Ammelin, dem Ammelid und der Melanurensäure hin. Obwohl die Dicyandiamidcarbonsäure mit letzterer die Formel $C_3H_4N_4O_2$ theilt, zweifelte ich an der Identität, da Liebig und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1075.

Wöhler¹⁾ und nach ihnen andere Bearbeiter desselben Gegenstandes die Melanurensäure als in siedendem Wasser unlöslich²⁾ bezeichneten, während meine Säure darin löslich war, so dass ich sie daraus umkrystallisiren konnte. Ich habe nun Melanurensäure dargestellt und gefunden, dass dieselbe in der That in kochendem Wasser — wenn auch schwierig — löslich ist und sich genau wie die Dicyandiamid-carbonsäure als weisses, mikrokrystallinisches Pulver (oft erst nach längerem Stehen) ausscheidet. Auch die Vergleichung der Baryum-, Blei- und Silbersalze ergab die Identität.

328. Adolf Baeyer und William Comstock: Ueber Oxindol und Isatoxim.

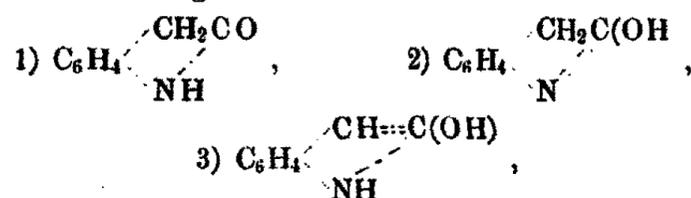
[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

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

Oxindol.

Nachdem Baeyer und Oekonomides³⁾ gezeigt haben, dass das Isatin das Lactim der Isatinsäure ist, bedurfte es einer erneuten Untersuchung über das Oxindol, um die Constitution desselben festzustellen.

Für das Oxindol hatte man nach den bisher bekannten Thatsachen die Auswahl unter folgenden drei Formeln:



das heisst, es könnte dieser Körper entweder das Lactam 1) oder das Lactim 2) der Amidophenylelessigsäure sein oder endlich ein nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe von dem Indoxyl verschiedenes wahres Oxindol 3).

Das Oxindol verhält sich Alkalien gegenüber ähnlich wie das Isatin, nur ist es weniger sauer und wird schwieriger durch Wasseraufnahme in eine Amidosäure übergeführt. Es löst sich in Alkalien leichter als in Wasser, wird aber durch Aether daraus extrahirt. Kochen mit Barytwasser verändert es nicht, da Aether aus der erkal-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 355.

²⁾ Diese Angabe findet sich auch in den Lehrbüchern, z. B. Beilstein, organ. Chemie, p. 716.

³⁾ Diese Berichte XV, 2093.

teten Flüssigkeit mit der grössten Leichtigkeit wieder Oxindol aufnimmt. Erhitzt man es aber mit überschüssigem Barytwasser auf 150°, so giebt die Flüssigkeit an Aether nichts mehr ab, und man erhält nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Eindampfen kleine bräunlich gefärbte, prismatische Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Säuert man diese Lösung an und erwärmt, so bildet sich sofort Oxindol; es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die erhaltenen Krystalle das Barytsalz der Orthoamidophenylelessigsäure sind und dass das Oxindol in alkalischer Lösung bei 150° unter Wasseraufnahme in derselben Weise gespalten wird wie das Isatin schon bei gewöhnlicher Temperatur.

In Bezug auf die Constitution des Oxindols kann man aus dem eben geschilderten Verhalten desselben gegen Alkalien keine Schlüsse ziehen, da alle drei Formeln die Möglichkeit voraussehen lassen, dass der betreffende Körper sich wie eine schwache Säure verhält oder durch Alkalien in Amidophenylelessigsäure verwandelt wird.

Aethyläther des Oxindols.

Zur Darstellung dieses Aethers wird eine alkoholische Lösung von Oxindol mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Natriums und Jodäthyl versetzt und zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Aether durch Wasserdampf übergetrieben und so als ein farbloses Oel von schwachem Geruch und sehr geringer Löslichkeit in Wasser erhalten, welches bei längerem Stehen in der Winterkälte Anfänge von Krystallisation zeigte und sich zugleich unter Rothfärbung in eine schmierige Masse verwandelte.

Die folgende von Hrn. Oekonomides ausgeführte Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_8H_5(C_2H_5)NO$ stimmen.

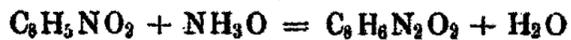
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	74.53	74.28	74.43 pCt.
H	6.83	7.15	7.28 »

Barytwasser zersetzt den Aether weder beim Kochen noch bei zweistündigem Erhitzen auf 200°. In letzterem Falle hatte sich nur eine ganz geringe Menge von Oxindol zurückgebildet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° während mehrerer Stunden wurde viel unzersetzter Aether zurückerhalten und etwas Harz gebildet, aber kein Oxindol. Diese grosse Beständigkeit gegen Salzsäure spricht sehr dafür, dass das Aethyl in dem Aether mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff in Verbindung steht, da alle analogen Körper, welche die Aethoxylgruppe enthalten, wie das Aethylisatin, das Aethylindoxyl und das Aethylcarbostyryl schon beim Kochen mit Salzsäure

verseift werden, während das Aethylhydrocarbostyryl und das vor Kurzem von Baeyer entdeckte Isoäthylisatin¹⁾, in denen das Aethyl mit dem Stickstoff verbunden ist, diese Gruppe nicht verlieren, auch wenn man sie mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt.

Isatoxim.

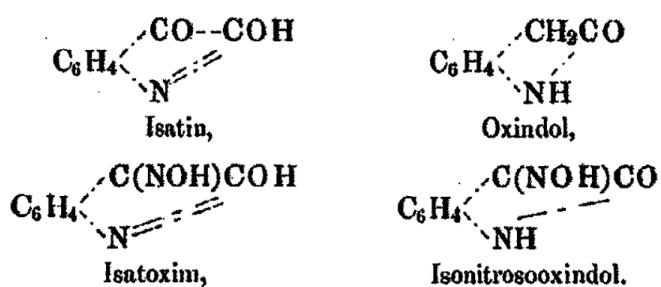
Isatin vereinigt sich, wie mittlerweile auch Gabriel²⁾ gefunden hat, mit der grössten Leichtigkeit mit Hydroxylamin zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Substanz, welche nach der Gleichung



gebildet wird, und daher nach der von Victor Meyer angewandten Nomenclatur als Isatoxim bezeichnet werden kann. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.26	59.12 pCt.
H	3.7	4.15 »
N	17.28	17.47 »

Der Schmelzpunkt liegt bei circa 202°, wobei aber zugleich Zersetzung eintritt. Da das Isatoxim sich als identisch mit dem Nitrosooxindol von Baeyer und Knop erwiesen hat und da andererseits Isatin und Oxindol verschieden constituirt sind, so muss bei der Bildung des Körpers aus der einen oder der andern Substanz eine Umlagerung stattfinden, wie man aus folgender Zusammenstellung ersehen kann:



Wir haben nun diese Frage durch das Studium der Aetherarten zu beantworten gesucht und dabei gefunden, dass das Isatoxim eine Mono- und eine Diäthylverbindung liefert, welche beide leicht wieder in Isatin zurückführbar sind. Es folgt daraus, dass das Isatoxim die NH-Gruppe nicht enthalten kann, weil sonst das beständige Isoäthylisatin erhalten werden müsste. Der in Rede stehende Körper besitzt daher die oben mit Isatoxim bezeichnete Formel und ist ein Abkömmling des Isatins, weshalb wir vorschlagen, den Namen Nitrosooxindol zu streichen und durch Isatoxim zu ersetzen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 769.

²⁾ Diese Berichte XVI, 518.

Isatoäthyloxim.

Das Silbersalz des Isatoxims liefert beim Behandeln mit Jodäthyl das Isatoäthyloxim. Versetzt man eine alkoholische Lösung von je einem Molekül Isatoxim und salpetersauren Silbers mit verdünntem Ammoniak in hinreichender Menge, so scheidet sich das Silbersalz als sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag ab, der sich nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in ein rothes Pulver verwandelt. Uebergiesst man das trockene Silbersalz mit Jodäthyl, so tritt nach kurzer Zeit eine so lebhafte Reaktion ein, dass man bei Anwendung grösserer Mengen abkühlen muss. Nach Beendigung der Einwirkung wird die Masse mit Aether extrahirt, welcher nach dem Verdunsten eine gelbe, krystallinische Masse hinterlässt. Um eine Spur von zurückgebildetem Isatoxim zu entfernen, werden die Krystalle in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure wieder gefällt, wobei ersteres in Lösung bleibt. Aus Alkohol umkrystallisirt wird der Körper in feinen, gelben Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung eines Monoäthylisatoxims von der Formel



besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.97 pCt.
H	5.26	5.61 »

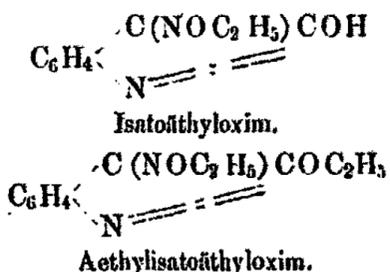
Der Aether schmilzt bei 138° und besitzt noch saure Eigenschaften, die aber viel schwächer sind als beim Isatoxim. So löst sich derselbe wie schon angeführt in kaustischen Alkalien, wird aber durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Von kalten kohlensauren Alkalien wird er in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich leicht gelöst und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Die Aethylgruppe ist in dem Aether ziemlich fest gebunden, da derselbe durch Kochen mit Alkalien nicht verseift wird. Dagegen gelingt die Ueberführung in Isatin mit derselben Leichtigkeit wie beim Isatoxim, wenn man den Körper zunächst mit Eisessig und Zinkstaub reducirt und dann mit Eisenchlorid oxydirt.

Aethylisatoäthyloxim.

Das Silbersalz des Isatoäthyloxims wird durch Jodäthyl in die Diäthylverbindung übergeführt. Ersteres wird auf dieselbe Weise dargestellt wie das nicht äthylirte Salz und bildet ein ziegelrothes, amorphes, am Licht beständiges Pulver. Zur Bereitung des Aethers wurde dasselbe mit einer Lösung von Jodäthyl in trockenem Aether 4 Tage stehen gelassen und die abfiltrirte ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandener Monoäthylverbindung mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellgelbes Oel, welches bei Winterkälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Obgleich die so erhaltenen Krystalle

durch Behandeln mit wenig Ligroin von noch anhaftendem Oel befreit werden konnten, war es doch nicht möglich, sie zu analysiren, da sie sich nach kurzer Zeit von selbst in eine gelbrothe, schmierige Masse verwandelten. Nichtsdestoweniger unterliegt es keinem Zweifel, dass dieser Körper ein zweifach äthylirtes Isatoxim ist, da derselbe von kalter Natronlauge nur langsam angegriffen, von kochender aber sofort in Isatoäthyloxim übergeführt wird, welches in Lösung geht und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird. Dieselbe Umwandlung erleidet der Aether bei kurzem Kochen mit wässriger Oxalsäurelösung.

Die Constitution des Diäthylisatoxims ergibt sich aus der glatten Bildung von Isatin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgenden Oxydation mit Eisenchlorid. In Bezug auf die Natur der einfach äthylirten Verbindung kann man dagegen von vornherein im Zweifel sein, ob das Aethyl an der Oximido- oder an der Isatin-Gruppe befindlich ist. Da nun die äthylirte Oximidogruppe sehr beständig, das Aethylisatin aber ebenso unbeständig ist, und andererseits der erste Aether grosse Beständigkeit zeigt, während der zweite sich ebenso leicht verändert wie das Aethylisatin, so kann kein Zweifel darüber herrschen, dass das Aethyl im ersteren an die Oximidogruppe getreten ist. Es kommen demnach diesen beiden Verbindungen folgende Formeln zu:



Die Art der Bindung des Aethyls wird bei der angewendeten Nomenklatur durch die Stellung des Wortes Aethyl in dem Namen angedeutet.

Die ausserordentliche Aehnlichkeit des zweiten Aethers mit dem Aethylisatin in Bezug auf leichte Verseifbarkeit und Unbeständigkeit machte es wahrscheinlich, dass die Dibromverbindung ebenso wie das Dibromäthylisatin beständiger und zur Untersuchung geeigneter sein würde. Diese Voraussetzung hat sich nun auch bestätigt und wir sind durch die Untersuchung der Derivate des Dibromisatins in den Stand gesetzt, die Lücke auszufüllen, welche die fehlende Analyse des Diäthylisatoxims in dem Rahmen der Arbeit gelassen hatte.

Dibromisatoxim.

Hydroxylamin verbindet sich mit dem Dibromisatin ebenso leicht wie mit dem nicht gebromten Körper. Bringt man Dibromisatin

salzsaures Hydroxylamin und Kohlensäures Natron in der berechneten Menge in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge feiner gelber Nadeln ab, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind und am besten aus Eisessig umkrystallisirt werden. So erhält man die Substanz in Form dicker, zugespitzter Nadeln von hellgelber Farbe, welche bei ca. 255° ohne zu schmelzen verkohlen.

Die Analyse ergab folgende für die Formel $C_8H_4Br_2N_2O_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.0	49.84 pCt.
N	8.75	8.59 »

Das Dibromisatoxim verhält sich gegen Alkalien ebenso wie das Isatoxim, jedoch wird es aus der alkalischen Lösung auffallender Weise schon durch Kohlensäure ausgeschieden, was bei letzterem nicht der Fall ist, vielleicht eine Folge seiner geringen Löslichkeit.

Dibromisatoäthyloxim.

Der erste Aether des Dibromisatoxims wird in derselben Weise, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt. Ammoniak erzeugt in einer mit salpetersaurem Silber versetzten alkoholischen Lösung der Substanz einen rothen, sehr voluminösen und schleimigen Niederschlag, der nach dem Trocknen mit Jodäthyl zusammengebracht wird, wobei die Reaktion unter Erwärmung von selbst eintritt.

Der gebildete Aether wird der Masse durch heisses Benzol entzogen und zur Reinigung aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, wobei er in Form kleiner gelber Nadeln erhalten wird, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind als die Muttersubstanz und bei 240° sich dunkel färben, bei 252° schmelzen. Durch aufeinander folgende Reduktion und Oxydation wird er in Dibromisatin zurückgeführt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	34.48	34.44 pCt.
H	2.29	2.61 »
Br	45.98	46.16 »

- Dibromäthylisatoäthyloxim.

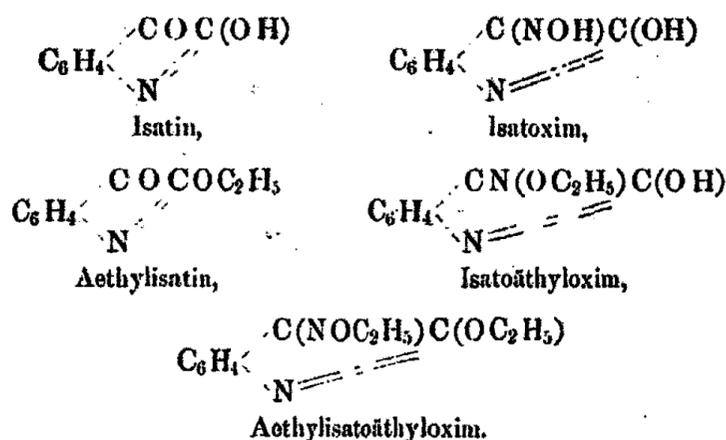
Das Silbersalz der Monoäthylverbindung, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, ist im trockenen Zustande ein rothes Pulver, welches leicht auf Jodäthyl einwirkt. Die dabei gebildete Diäthylverbindung wird der Masse durch Aether entzogen und nach dem Ver-

destillieren desselben aus Aceton umkrystallisirt. Sie wird so in langen, seidenglänzenden Nadeln von gelber Farbe erhalten, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich sind als die Monoäthylverbindung und bei 115—116° schmelzen. Die Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2Br_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	38.29	38.17 pCt.
H	3.19	3.18 »
Br	42.56	42.9 »

Wie nach den Erfahrungen beim Aether des Dibromisatins zu erwarten war, ist der Körper vollständig beständig und verhält sich ganz wie ein Aethoxylaminderivat des Aethers des Dibromisatins, da er durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid in Dibromisatin verwandelt wird.

Es ist somit der Beweis geführt, dass das Nitrosooxindol ein Isatoxim ist, das heisst ein Isatin, in welchem ein Sauerstoffatom durch die Gruppe NOH ersetzt wird. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxindol findet daher eine Umlagerung statt, während das Hydroxylamin sich mit dem Isatin in einfacher Weise verbindet. Zur leichteren Uebersicht mögen die Formeln der beschriebenen Verbindungen mit denen des Isatins und des Aethylisatins hier zusammengestellt werden:



Der einzige Punkt, welcher nach diesen Auseinandersetzungen noch erörtert zu werden braucht, ist das Verhalten des Isatoxims und seiner Aether gegen Alkalien. Man sollte nämlich erwarten, dass das Isatoxim durch Alkalien in eine der Isatinsäure entsprechende Isatoximsäure gespalten würde, es scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Beim Kochen des Isatoxims mit Natronlauge bemerkt man keine Veränderung, und Säuren fällen die Substanz sofort wieder aus. Wenn man dies Verhalten der sauermachenden Wirkung der Oximgruppe zuzuschreiben geneigt sein könnte, so fällt dieser Grund jedoch beim

Aethylisatoxim fort, welches ebenfalls auch nach längerem Kochen mit Natronlauge selbst durch Kohlensäure sofort unverändert wieder ausgefällt wird, was wohl kaum stattfinden würde, wenn die Bildung eines Derivats der Isatinsäure eingetreten wäre. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass durch den Eintritt der Oximgruppe die Festigkeit des Isatinringes Alkalien gegenüber bedeutend vergrößert wird.

329. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber Bildung von Phenylamidopropionsäure beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Salzsäure und Zinnchlorür.

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

In früheren Publicationen ¹⁾ haben wir eine aus Keimpflanzen ab-geschiedene, nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzte Amido-säure beschrieben, welche nach ihrem Verhalten als eine Phenyl-amidopropionsäure betrachtet werden muss und sehr wahrscheinlich mit dem von E. Erlenmeyer und A. Lipp ²⁾ synthetisch dargestellten Phenylalanin (Phenyl- α -amidopropionsäure) identisch ist. Es ist uns gelungen, eine mit dieser Amidosäure in den Eigenschaften vollständig übereinstimmende Substanz aus den Produkten zu isoliren, welche bei Zersetzung eines vegetabilischen Eiweissstoffs mittelst Salzsäure erhalten wurden.

Die Details der Darstellung werden wir in einer ausführlicheren Publication mittheilen; an dieser Stelle beschränken wir uns auf folgende kurze Angaben: Von der Eiweisssubstanz der Kürbissamen ³⁾ wurde eine Quantität von circa 2 kg unter Befolgung der von Hlasiwetz und Habermann gegebenen Vorschriften durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzt. Die so erhaltene Flüssigkeit lieferte, nachdem sie vom Zinn und von der Salzsäure befreit worden war, beim Eindunsten zuerst eine Ausscheidung von Tyrosin; dann erfolgten Krystallisationen, welche ohne Zweifel hauptsächlich aus Leucin bestanden, aber andere Amidosäuren beigemischt enthielten. Die letzten dieser Krystallisationen wurden für sich gesammelt, durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in Wasser gelöst, die Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat nahezu gesättigt. Die zum Theil schon

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1785; Journ. f. pr. Chem. [2] 27, 337.

²⁾ Diese Berichte XV, 1006.

³⁾ Dargestellt aus den entschülten und entfetteten Kürbissamen nach der Methode von Ritthausen.

in der Wärme, reichlicher beim Erkalten sich abscheidenden Kupferverbindungen wurden durch Filtriren von der blauen Mutterlauge getrennt, dann in Wasser aufgeführt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelkupfer ablaufende Amidosäuren-Lösung unterwarfen wir einer fraktionirten Ausfällung mit Kupferacetat. Die oben erwähnte Amidosäure geht vorzugsweise in die zuerst erhaltenen Niederschläge ein und kann durch Wiederholung der fraktionirten Fällung von den Beimengungen getrennt werden.

Die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure krystallisirte ebenso wie die aus Keimpflanzen erhaltene Phenylamidopropionsäure in glänzenden kleinen Blättchen, welche sich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, wenig in Weingeist lösten. Für die Analyse verwendeten wir zwei verschiedene Präparate, welche aus zwei nacheinander erhaltenen Fraktionen des Kupferniederschlags abgeschieden worden waren. Die dabei erhaltenen, unter sich nur wenig differirenden Resultate sind mit den der Formel $C_9H_{11}NO_2$ entsprechenden Werthen im Folgenden zusammengestellt ¹⁾:

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	65.45	65.15	64.93 pCt.
H	6.67	7.13	7.11 »
N	8.45	—	— »
O	19.43	—	— »
	100.00.		

Wurde der heissen, wässrigen Lösung der Krystalle eine Kupferacetatlösung zugesetzt, so schied sich sofort in blassblauen Krystallschuppen eine im Aussehen mit dem Kupfersalz der Phenylamidopropionsäure übereinstimmende Kupferverbindung aus, deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$ entsprach.

	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$	Gefunden	
		I.	II.
Cu	16.2	15.9	15.8 pCt. ²⁾

Nach unseren früheren Untersuchungen zeigt die aus den Lupinenkeimlingen abgeschiedene Phenylamidopropionsäure bei der trockenen Destillation ein charakteristisches Verhalten. Sie liefert dabei einen leichtflüchtigen Körper, welcher sich in der Vorlage in öligen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen absetzt und einen gelben, geschmol-

¹⁾ Die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen können vielleicht dahin gedeutet werden, dass den untersuchten Präparaten noch eine ganz geringe Leucinmenge beigemischt war.

²⁾ Das für die Analyse benutzte Präparat war über Schwefelsäure getrocknet worden.

zenen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand (welcher jedoch bei starker Steigerung der Temperatur sich ebenfalls verflüchtigt). Der in die Vorlage übergegangene Körper löst sich in Salzsäure unter Kohlensäure-Entwicklung; fügt man zur Lösung Platinchlorid zu, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, welcher das Platindoppelsalz einer Base $C_9H_{11}N$ ist; dieses Salz löst sich wenig in Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung orangegelbe, glänzende Krystallblättchen aus. Der beim Erhitzen der Amidosäure hinterbleibende, krystallinisch erstarrende Rückstand schliesst einen Körper ein, welchen wir als Phenyllactimid ($= C_9H_9NO$) bezeichnet haben; derselbe löst sich in kochendem Weingeist und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen Nadeln.

Ganz die gleichen Produkte lieferte die aus der Eiweisssubstanz der Kürbissamen erhaltene Amidosäure beim Erhitzen. Das Platindoppelsalz der dabei entstandenen flüchtigen Base, welches sowohl im Aussehen wie im Verhalten gegen Lösungsmittel mit dem früher untersuchten übereinstimmte, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $2(C_9H_{11}N, HCl)PtCl_4$ entsprechen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	29.47	29.68	—	—	
H	3.68	4.10	—	—	›
N	4.30	—	—	—	›
Pt	29.86 ¹⁾	—	29.87	29.67	›
Cl	32.69	—	—	—	›
	100.00.				

Der beim Erhitzen der Amidosäure hinterbliebene Rückstand löste sich in kochendem Weingeist; aus der Lösung schieden sich beim Erkalten feine Nadeln aus, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen eine weisse, verfilzte Masse bildeten. Sie schmolzen bei circa 230° und sublimierten bei starker Steigerung der Temperatur (bei raschem Erhitzen trat Styrolgeruch auf). Sie lösten sich nicht oder nur wenig in Wasser, Kalilauge, verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. leicht in kochender concentrirter Salpetersäure (die Lösung lieferte beim Erkalten eine Ausscheidung von feinen Nadeln). Genau das gleiche Verhalten zeigte das aus der Phenylamidopropionsäure (aus Lupinenkeimlingen) dargestellte Phenyllactimid.

Bei der Oxydation der Amidosäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstand Benzoesäure (während des Erhitzens trat der Geruch des Benzaldehyds auf).

Gestützt auf die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse können wir die aus der Eiweisssubstanz der Kürbissamen dargestellte

¹⁾ Pt = 194.46 (nach Seubert).

Amidosäure für identisch mit der aus den Lupinenkeimlingen ab-
geschiedenen Phenylamidopropionsäure erklären.

Auch aus dem Amidosäuregemenge, welches wir aus der Eiweiss-
substanz der Lupinensamen bei der Zersetzung durch Salzsäure unter
Zinnchlorürzusatz erhielten, haben wir nach dem oben angegebenen
Verfahren Phenylamidopropionsäure zu isoliren gesucht. Wir sind hier
nicht ganz zum Ziel gelangt (vermuthlich nur deshalb, weil die von
uns in Arbeit genommene Materialmenge nicht gross genug war)¹⁾,
haben aber doch Präparate erhalten, welche ihrer Zusammensetzung
und ihrem Verhalten nach als Gemenge von Phenylamidopropionsäure
und Lencin angesehen werden können (die Quantität derselben reichte
nicht hin, um die fraktionirte Ausfällung mit Kupferacetat öfter wieder-
holen zu können)²⁾.

Wir wollen nicht unterlassen, schliesslich noch auf die Ueber-
einstimmung aufmerksam zu machen, welche zwischen den Resultaten
unserer Untersuchungen und den von F. Tiemann über die Zusammen-
setzung des bei der Eiweisspaltung entstehenden Amidosäuregemenges
in diesen Berichten (XIII, 385) ausgesprochenen Vermuthungen statt-
findet³⁾.

Zürich. Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

**330. F. Krafft: Zur Darstellung von Alkoholen, insbesondere
über normalprimären Decylalkohol $C_{10}H_{22}O$, Dodecylalkohol
 $C_{12}H_{26}O$, Tetradecylalkohol $C_{14}H_{30}O$, Hexadecylalkohol $C_{16}H_{34}O$
und Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$.**

(Eingegangen am 10. Juli.)

Frühere Mittheilungen über Versuche mit hochmolekularen Säuren
und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe müssen zur Abrundung des
Beobachtungsfeldes durch die Einführung in das Studium der jene
zwei Körpergruppen innig verbindenden Alkohole ergänzt werden.
Bis jetzt ist der »Cetylalkohol« für eine Folge von gegen zwanzig

¹⁾ Es wurden nur circa 600 g Eiweisssubstanz in Arbeit genommen.

²⁾ Der Eine von uns hat darüber auf der Naturforscherversammlung in
Eisenach eine Mittheilung gemacht (vergl. Tageblatt dieser Versammlung, letzte
Nummer, S. 168).

³⁾ Bei Fortsetzung unserer Arbeit werden wir u. A. zu ermitteln suchen,
ob etwa auch unter den Produkten, welche der Leim beim Erhitzen mit Salz-
säure liefert, Phenylamidopropionsäure sich findet. Nach den Untersuchungen
von Schlieper (Ann. Chem. Pharm. 59, 1) und Guckelberger (ebendas.
64, 39) liefert der Leim bei der Oxydation neben anderen Produkten Benzoë-
säure.

theoretisch vorgesehenen Homologen oberhalb des Octylalkohols der einzige Vertreter, welchen natürliche Vorkommnisse in grösserer Menge zu bieten scheinen, während die übrigen normalen Glieder sämtlich fehlen: eine Sachlage, bei der zur Erlangung eines scharfen Bildes dieser bedeutenden Lücke, wie schon bei den Hydrocarburen, der Weg künstlicher Darstellung zuvörderst ausschliesslich geeignet war. In der Absicht wurde bereits die Gewinnung von Aldehydhomologen aus Fettsäuren untersucht und bildet das hierüber (diese Berichte XIII, 1413) veröffentlichte eine wesentliche Vorarbeit für die nunmehr — nach einer durch die unlängst beschriebene Synthese der höheren Normalparaffine (diese Berichte XV, 1687) veranlassten Unterbrechung — ausgeführte Reinbereitung der höheren Holzgeisthomologen.

Um dies Ziel bei der Arbeit in beliebig grossem Maassstabe erreichen zu können, handelte es sich vor allem darum, für die Reduktion der in Betracht kommenden höheren, relativ schwer löslichen und indifferenten Aldehyde ein bequem zugängliches und wirksames Wasserstoffgemisch zu benutzen, welches die organische Substanz leicht in Lösung hält, das ferner bei andauernder Verwendung in der Hitze sich nicht rasch verzehrt und zuletzt von dem Hauptprodukte ohne besonderen Verlust an Zeit oder Material zu trennen ist. Diesen vielfachen Anforderungen genügt ein Gemenge von käuflichem Eisessig mit Zinkstaub auf's Vollständigste; durch die krystallisirbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reducirbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen und es büsst die Essigsäure ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu compacten Krystallkrusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das leicht lösliche Endprodukt durch einfaches Abgiessen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser in wenigen Augenblicken isolirt werden. In Glasgefässen, wo eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Theil des Zinkstaubs durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je zwei bis drei Tagen zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche.

Nach der Wahl einer derartigen Reduktionsmischung — überschüssiger Eisessig und zuletzt Zinksalz in der Siedehitze — war von vorneherein anzunehmen, was der Versuch auch alsbald bestätigte, dass nicht die Alkohole selbst, sondern ihre Essigsäureverbindungen sich als Endprodukte vorfinden würden. Dieser Umstand musste um so eher für eine günstige Vorbedingung des Erfolges gelten, als bekanntlich auch die sehr hohen Alkohole der Wachse, ganz wie das Glycerin in den Fetten, in der Form von Säureäthern auftreten. Dieselbe Verbindungsform ist übrigens schon häufig zur Synthese oder Reinigung von Alkoholen mit wesentlichem Vortheil benutzt worden

und nach alledem der Bildung und Fixirung dieser Körperklasse nichts weniger als hinderlich. Im Gegensatze zu den sehr empfindlichen Aldehyden erlaubt die Beständigkeit der Essigäther, welche übrigens auch diejenige der Alkohole selbst noch übertrifft, unter genügend vermindertem Druck, deren wiederholte Destillation unter jegliche Zersetzung. In Folge dessen kann zum Zwecke der Alkoholdarstellung eine verlustbringende Reinigung der zuförderst aus den Fettsäuren gewonnenen Rohaldehyde umgangen werden, man unterwirft vielmehr diese letzteren ohne Weiteres der Einwirkung des reducirenden Gemisches und verlegt den Schwerpunkt der Reingewinnung auf die Rektifikation der so entstandenen Aether. Man erhält dieselben, wenn nur hinreichend lange reducirt wurde, alsbald in genügender Reinheit. Eine kleine Beimengung von ähnlichem Siedepunkte bindet sich während der Verseifung dieser Acetate durch alkoholisches Kali an letzteres, und so kann der in Freiheit gesetzte Alkohol beim nun folgenden Abdestilliren des durch eine schwache Kochsalzlösung abgetrennten Verseifungsproduktes, unter Luftverdünnung und aus einem passenden Bade fast ohne irgend welche Verluste sogleich in völlig reinem Zustande aufgefangen werden. Schwierigkeiten sind also bei der Erlangung der höheren Homologen des Holzgeistes durchaus nicht vorhanden, trotzdem die vielfach unten in der Reihe gemachten Erfahrungen ursprünglich das gerade Gegentheil hatten vermuthen lassen. Wenn die Ausbeute bei diesen ersten Versuchen die Hälfte der theoretischen ($C_n H_{2n} O_2 + 2H_2 = C_n H_{2n+2} O + H_2 O$) nicht überstieg — andererseits aber auch niemals bis auf ein Viertel derselben sank — so liegt der, bei dem in qualitativer Richtung so glatten Ergebniss sehr erträgliche Verlust beinahe einzig an der vorläufig nicht zu umgehenden Darstellungsweise der Aldehyde durch trockene Destillation von Barytsalzen und dürfte daher auf die mögliche Verbesserung gerade dieser Phase ein Hauptaugenmerk zu richten sein. — Zunächst wurde die soeben beschriebene Methode in fünf Fällen zur Umwandlung der natürlich vorkommenden Fettsäuren in die correspondirenden Alkohole benutzt, von welch' letzteren vier bisher vollständig unbekannt waren.

Bei einer vorläufigen Einzelbeschreibung dieser Körper ist der Decylalkohol $C_{10}H_{22}O$ voranzustellen, welcher aus der gewöhnlichen Caprinsäure (Schmelzpunkt 31.3° , Siedepunkt 153° unter 15 mm und 201.5° unter 100 mm. Th. i. D.) erhalten wird. Für die hier, wie überhaupt, in erster Linie erforderliche Bereitung des intermediären Aldehyds verreibt man nach früherem die fettsauren Barytsalze mit dem doppelten Gewichte Baryumformiat. Die Kalksalze erweisen sich in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vorthellhaft, theils wegen der geringeren Beständigkeit resp. Bildungstendenz des Calciumcarbonats in der Hitze, theils aber auch wegen

ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man unterwirft das innige Gemisch der Barytverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Uebergehen des Produktes gestatten, bei möglichst geringem Druck (8—15 mm) und namentlich bei behutsam gesteigerter Erhitzung der trockenen Destillation. Der gewonnene Rohaldehyd wird dann nur im Falle grösserer Flüchtigkeit (etwa bis zum Myristinaldehyd aufwärts) ein- oder zweimal rektificirt, kann aber auch ebensogut ohne weiteres mit der Wasserstoffmischung zusammengebracht werden. Den Caprinaldehyd, der unter 15 mm bei ca. 106° siedet, löste man im 10fachen Gewichte Eisessig (weniger genügt schon), trug 3 bis 4 Theile Zinkstaub in grösseren Zwischenräumen ein und erhitzte — nachdem man einige Stunden leicht vorgewärmt hatte — während einer Woche zum gelinden Sieden der Mischung. Schliesslich giesst man die erkaltete saure Lösung vom Zinksalzkuchen ab und füllt durch Wasserzusatz den Essigäther aus. Die aufschwimmende ölige Flüssigkeit wird zur Entfernung anhaftender Säure mit Wasser geschüttelt, von diesem getrennt und unter vermindertem Drucke rektificirt. Es genügt für den Endzweck ein im Ganzen zwischen $5-6^{\circ}$, der Hauptmenge nach aber zwischen ca. 2° übergehendes Destillat, doch gelingt es schon sehr bald ein bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrendes, unter 15 mm vollständig zwischen $125-126^{\circ}$ siedendes Produkt zu erhalten. Das Decylacetat ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{24}O_2$ mit 72.00 pCt. Kohlenstoff und 12.00 pCt. Wasserstoff, indem bei der Analyse 72.17 pCt. Kohlenstoff und 12.25 pCt. Wasserstoff gefunden wurden. Aus diesem Aether wird nach der leicht erfolgenden Verseifung durch alkoholisches Kali der primäre normale Decylalkohol gewonnen. Das bei der ersten Rektifikation, wegen geringer Ueberhitzung, um höchstens 3° steigende Thermometer bleibt schon das zweitemal vom ersten bis zum letzten Tropfen des Destillates stationär; unter 15 mm wurde 119° abgelesen. Zum besseren Anschluss dieser höhereren Alkohole an die schon bekannten niederen diene die Notiz, dass ein käuflicher Oktylalkohol (normal, aus Heracleumöl) nach öfter wiederholter Fraktionirung unter 15 mm grösstentheils bei ca. 94° übergang. Der Decylalkohol ist für gewöhnlich ein dickflüssiges, stark lichtbrechendes, intensiv süsslich riechendes Liquidum und besitzt einen wenig angenehmen Nachgeschmack. Er erstarrt z. B. am Boden einer flachen Krystallisirschaale leicht in grossen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln, wie man sie nicht leicht schöner sehen kann; mitunter gesteht er auch zu einer grossblättrig krystallinischen Masse. Scharfes Auspressen und Zerlegung in drei Fraktionen durch vorsichtige Destillation gab übereinstimmend bei $+7^{\circ}$ schmelzende Präparate. Eine Verbrennung des Körpers führte zu 75.66 pCt. Kohlenstoff und 14.12 pCt.

Wasserstoff, woraus sich die Formel $C_{10}H_{22}O$ berechnet (Theorie: 75.95 pCt. Kohlenstoff und 13.92 pCt. Wasserstoff). Bestimmt wurde ferner das specifische Gewicht des flüssigen Alkohols: $d_7 = 0.8389$; $d_{20} = 0.8297$; $d_{98.7} = 0.7734$.

Die Mittelstellung dieses Alkohols und seiner höheren Homologen zwischen der Reihe der Fettsäuren auf der einen, und derjenigen der Paraffine auf der anderen Seite ergibt sich einmal aus ihrer Bildungsweise, sodann aber aus ihrem Verhalten bei der Reduktion. Als das Produkt der letzteren bekommt man aus dem Decylalkohol durch geeignetes Vorgehen sehr leicht normales Decan, für welches somit bei der Zugänglichkeit der Alkohole eine weitere, praktisch wohl verwendbare Darstellungsmethode gegeben ist. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Decyloxyhydrat findet unter heftigem Zischen und starker Wärmeentbindung statt. Trotzdem wurde zur Zersetzung etwaiger Secundärprodukte ein Ueberschuss des Reagens verwandt und schliesslich im Oelbad bis gegen 200° erwärmt, wobei Phosphoroxychlorid mit dem überschüssigen Pentachlorid abdestillirte. Dem rohen Decylchlorid wurde hierauf vermittelst alkoholischen Kalis unter kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff entzogen und das so offenbar gebildete Olefin nach dem Ausfällen durch Wasserzusatz und Waschen durch Salzsäure ebenfalls ohne weiteres mit Jodwasserstofflösung von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor im geschlossenen Raume 6—8 Stunden auf schliesslich ca. 220 — 240° erhitzt. Zur Ausführung der leicht erfolgenden Reduktion ist indessen eine so energische Behandlung kaum erforderlich. Als Produkt entstand reines Normaldecan $C_{10}H_{22}$, für welches schon bei der ersten Rektifikation unter 15 mm das Thermometer genau 63° angab, und das bei einer wiederholten Destillation unter 100 mm bei 107° siedete — kurz, mit dem schon durch direkte Reduktion der Caprinsäure, sowie auch aus Methylnormaloctylketon erhaltenen Decane (diese Berichte XV, 1695 f.) identisch war.

Entsprechend der grösseren Zugänglichkeit von Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl wurden in dieser Untersuchung für's Erste nur die Alkohole mit 10, 12 u. s. f. Kohlenstoffatomen gewonnen: die Präparation der ungeraden Zwischenglieder ist indessen bei Verwendung hinreichenden Materials, ohne irgend welche Hindernisse ausführbar, besonders leicht von der Nonylsäure und der Undecylsäure aus. Behufs Darstellung des Dodecylalkohols $C_{12}H_{26}O$ benutzt man die Laurinsäure (Siedepunkt 176° unter 15 mm, 227.5° unter 100 mm. Th. i. D.) und unterlässt zur Vermeidung unnöthiger Verluste auch hier die an und für sich nicht schwierige Reinigung des Laurinaldehyds. Man reducirt vielmehr das aus Baryumlauriat und Baryumformiat erzielte Rohprodukt nach einer einmaligen Rektifikation in einer Lösung von Eisessig vermittelst Zinkstaub und isolirt nach 8—10 tägigem

Erhitzen ohne irgend welche Mühe das Dodecylacetat. Dieses bildet ein beim Abkühlen leicht erstarrendes, unter 15 mm bei 150.5° bis 151.5° siedendes Liquidum. Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 73.41 pCt. Kohlenstoff und 12.34 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{14}H_{28}O_2 = 73.69$ pCt. Kohlenstoff und 12.28 pCt. Wasserstoff verlangt. Der nach dem Verseifen des Acetats auf Wasserzusatz ausgefällte und nach dem Trocknen unter Luftverdünnung überdestillirte normalprimäre Dodecylalkohol schmilzt sogleich, wie auch nach dem Umkrystallisiren, bei 24° und siedet unter 15 mm bei 143.5° ohne die geringste Zersetzung. Aus schwachem Weingeist konnte das Präparat sehr leicht umkrystallisirt werden und schoss daraus schon bei mässiger Abkühlung in grossen silberglänzenden Blättern an. Die Volumgewichtsbestimmung ergab für den flüssigen Zustand $d_{24} = 0.8309$; $d_{40} = 0.8201$; $d_{99} = 0.7781$. Durch eine Verbrennung wurde wiederum die Zusammensetzung festgestellt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{26}O$
C	77.41	77.42 pCt.
H	14.26	13.98 »

Für den Dodecylalkohol, der bei Zimmertemperatur fest ist, treten bereits die noch im vorigen Falle hervorgehobenen Eigenschaften merklich zurück: für die Reihe der Alkohole gehört die Substanz schon nahezu in das Gebiet der zahlreichen Fettkörper, welche unsere Sinne als »indifferent« bezeichnen. Dass diesem subjektiven Urtheil aber keineswegs zu trauen ist, sondern vielmehr solche Körper bei richtiger Behandlung sich als sehr gefügig erweisen, wurde schon früher hervorgehoben.

Aus dem Dodecylalkohol erhält man wiederum in glattem Verlaufe das Hydrocarbür, wenn man unter den bereits angegebenen Bedingungen successive Fünffachchlorphosphor, alkoholisches Kali und Jodwasserstoff zur Umwandlung benutzt. In völliger Uebereinstimmung mit den früheren Angaben über das Präparat direkt aus Laurinsäure schmolz das so gebildete Normaldodecan $C_{12}H_{26}$ identisch bei -12° , siedete unter 15 mm bei 98° und unter 100 mm bei 144.5°.

Das nächste Glied der Reihe, wie seine beiden Vorgänger bisher unbekannt, ist der Tetradeacylalkohol, welcher aus der Myristinsäure dargestellt wird. Diese letztere siedet unter 15 mm bei 196.5°, unter 100 mm bei 250.5° Th. i. D. Zu dieser Alkoholsynthese ist nur zu bemerken, dass theils die Bequemlichkeit, mit der man sich das Ausgangsmaterial verschaffen kann, sowie die leichte Bildung und relative Beständigkeit des Myristinaldehyds, der ferner nach 10—12 tägigem Erhitzen unter Rückfluss mit der Reduktionsmischung in aldehydfreies Tetradeacylacetat übergeht — namentlich aber die angenehmen Eigenschaften des bei mittleren Temperaturen schmelzenden und siedenden

Alkohols, der seiner Molekulargrösse nach nicht nur in der Mitte der gerade hier vorliegenden, sondern aller einstweilen bekannten Vertreter der Reihe $C_n H_{2n+2} O$ sich befindet: den Körper zu einem besonders lohnenden Objekte späterer Studien machen. Was nun die Eigenschaften zunächst des Tetradecylacetats anbelangt, so bildet dasselbe bei Zimmertemperatur ein noch schwach nach den niederen Gliedern der Fettsäurereihe riechendes Oel. Dasselbe erstarrt, durch Destillation gereinigt, sehr leicht, um wieder bei $12-13^\circ$ zu schmelzen und siedet unter einem Druck von 15 mm bei $175.5-176.5^\circ$. Die Elementaranalyse ergab 75.03 pCt. Kohlenstoff und 12.63 pCt. Wasserstoff, Zahlen die sehr scharf mit den für die Formel $C_{16} H_{32} O_2$ verlangten 75.00 pCt. Kohlenstoff und 12.50 pCt. Wasserstoff übereinstimmen. Die hier benutzten Acetate sind isomer mit den natürlich vorkommenden Fettsäuren, weichen aber von diesen gleicherweise in den physikalischen, wie in den chemischen Eigenschaften beträchtlich ab. Andererseits nähern sie sich sehr merklich den ebenfalls isomeren Fettsäureäthyläthern, weshalb auch für ihre Individualisierung vor allem die Verseifung zu betonen ist, welche jedesmal, als im engeren Plane der Arbeit liegend ausgeführt wurde. Der hierbei neben der wie immer entstehenden und stets qualitativ nachgewiesenen Essigsäure im vorliegenden Falle in Freiheit gesetzte normalprimäre Tetradecylalkohol $C_{14} H_{30} O$ schmilzt nach ein- oder zweimaligem Destillieren bei 38° und dieser Schmelzpunkt ändert sich durch Umkrystallisieren aus Weingeist nicht mehr. In's Sieden kommt der Körper unter 15 mm bei 167° , einer Temperatur, welche ihn noch nicht im geringsten alterirt. Das Resultat einer wiederum gleich zu Anfang ausgeführten Analyse entsprach genau der Erwartung: gef. 78.59 pCt. Kohlenstoff und 14.20 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für $C_{14} H_{30} O = 78.50$ pCt. Kohlenstoff und 14.02 pCt. Wasserstoff fordert. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Substanz fand sich bei verschiedenen Temperaturen zu:

$$d_{38} = 0.8236; \quad d_{50} = 0.8153; \quad d_{38.9} = 0.7813$$

(wie immer bezogen auf Wasser von 4°).

Um dem Tetradecylalkohol ebenfalls durch den Versuch einen festen Platz zwischen der Fettsäure, aus welcher er gewonnen wird, und dem correspondirenden Paraffine anzuweisen, wurde auch hier das letztere aus dem Alkohol probeweise dargestellt und das fast unmittelbar reine Präparat mit dem seinerzeit aus Myristinsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff sorgfältig verglichen. Ganz wie das frühere Normaltetradecan $C_{14} H_{30}$ schmolz das neue Produkt bei $+4^\circ$, siedete unter 15 mm bei 129.5° und unter 100 mm bei 178.5° ; wodurch die Identität beider Substanzen sichergestellt ist. Stets wurde bei solchen Siedepunktsbestimmungen ein regelmässiges Sieden durch

eine haarfeine, von aussen in die Flüssigkeit eintauchende Capillare unterhalten, und andererseits auch die Ueberhitzung der Gefässwandungen mit aller Vorsicht vermieden.

Einer der am längsten bekannten »Alkohole« ist der Cetylalkohol, wie man weiss 1818 von Chevreul entdeckt und namentlich von Dumas und Péligot untersucht. Künstlich erhält man ein vollkommen reines Präparat von der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}O$ aus Palmitinsäure (Siedepunkt 215° unter 15 mm, 271.5° unter 100 mm. Th. i. D.) indem man durch deren Aldehyd hindurchgeht, welcher nach 12—14 tägigem Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig vollständig in Hexadecylacetat $C_{18}H_{36}O_2$ umgewandelt wird. Dieser Aether bildet eine grosskrystallinische Masse, ist wie seine Homologen in der Kälte in Weingeist schwer löslich und daher bequem zu krystallisiren, schmolz bei $22-23^{\circ}$, nachdem er sorgfältiger gereinigt war als dies gerade für die Alkoholdarstellung nöthig ist, und siedete unter 15 mm bei $199.5-200.5^{\circ}$. Der analytisch gefundene Kohlenwasserstoffgehalt: 75.81 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff entspricht den von der Theorie für $C_{16}H_{34}O$ geforderten Zahlen: 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.68 pCt. Wasserstoff. Aus der auch hier durch einen Ueberschuss von alkoholischem Kali sehr leicht erfolgenden Verseifung resultirt neben Essigsäure der normalprimäre Hexadecylalkohol $C_{16}H_{34}O$. Derselbe ist farb-, geruch- und geschmacklos, bildet eine harte krystallinische Masse und schiesst aus Weingeist in grossen silberglänzenden Blättern an. Er schmilzt bei 49.5° und siedet unter ca. 15 mm bei 189.5° . Aus der Elementaranalyse mit 79.21 pCt. Kohlenstoff und 14.21 pCt. Wasserstoff berechnet sich die Formel $C_{16}H_{34}O$, deren theoretische Werthe 79.34 pCt. Kohlenstoff und 14.05 pCt. Wasserstoff sind. Nach der Schmelzung wiegt die Substanz $d_{49.5} = 0.8176$; $d_{60} = 0.8105$; $d_{25.7} = 0.7837$. Zum Vergleich mit dem Hexadecylalkohol wurde eine käufliche, schwach riechende und undeutlich krystallinische Probe von Cetylalkohol untersucht. Dieselbe destillirte grösstentheils und ohne Vorlauf unter 15 mm bei $138-193^{\circ}$ über, nur für das letzte Viertel stieg der Quecksilberfaden noch rasch um $30-40^{\circ}$. Rectificirt und aus Weingeist einmal umkrystallisirt, schmolz ein Präparat, welches seinem Aussehen nach indessen noch keineswegs gänzlich frei von den ursprünglich beigemengten Körpern war, bei $49.1-49.3^{\circ}$ und besass dann auch hinreichend genau das spezifische Gewicht des obigen, synthetischen Produktes: $d_{49.5} = 0.8185$. Für das noch wenig untersuchte und unreine Cetylacetat findet sich in der Literatur der Schmelzpunkt 18.5° (Ann. Chem. Pharm. 102, 220). Für das synthetische Präparat wurde oben $22-23^{\circ}$ angegeben, doch sollen alle diese Aether erst späterhin im Zustande grösster Reinheit direkt aus den Alkoholen gewonnen und untersucht werden. Ueber die demnach ganz sichere

Identität des Hexadecylalkohols mit dem Cetylalkohol (d. i. dessen Hauptbestandtheil) konnte übrigens von vornherein kaum ein Zweifel bestehen, wenn man die Umwandlung des letzteren in Palmitinsäure (= normale Hexadecylsäure) neben die oben beschriebene Bildungsweise des ersteren stellt.

In bereits früher beschriebener Weise wurde ein gesättigter Kohlenwasserstoff, das normale Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, direkt von der Palmitinsäure aus erreicht und bereits damals genau auf einige wichtigere Eigenschaften untersucht. Es versteht sich, gleichwie in den oben genannten Fällen, fast von selbst, dass auch der Hexadecylalkohol eben dasselbe Paraffin als Reduktionsprodukt liefert. Die nichtsdestoweniger mit aller Aufmerksamkeit vorgenommene Identification ergab denn auch, dass beide Präparate bei 18° schmolzen, unter einem Quecksilberdruck von 15 mm bei 157.5° , unter 100 mm bei 208.5° siedeten.

Ein von der Theorie zwar mit Sicherheit vorgesehener, in Wirklichkeit aber noch unbekannter Körper ist der Octadecylalkohol, der aus Stearinsäure (Siedepunkt 232° unter 15 mm, 291° unter 100 mm. Th. i. D.) ohne besondere Mühe erhalten werden kann. Auch hier unterlässt man die ganz überflüssige und nur verlustbringende intermediäre Reinigung des Rohaldehyds, welcher aus den Barytsalzen bei möglichster Vermeidung von Ueberhitzung unter tiefem Druck gewonnen wird. Man erwärmt mit der Reduktionsmischung, von der kaum grössere Gewichtsmengen, als die schon oben beim Decylalkohol angegebenen erforderlich sind, während ca. 14 Tagen zu gelindem Sieden, kann aber während dieser Zeit, abgesehen von einem zwei- oder dreimaligen Zusatze neuen Zinkstaubs, die Operation vollständig sich selbst überlassen. Somit ist in der vielleicht noch ganz beträchtlich abzukürzenden Reaktionsdauer keine Schwierigkeit für die Erlangung der höheren Alkohole zu erblicken. Man hat im Grunde nichts anderes als ein längeres Stehenlassen — nur dem Molekulargewichte entsprechend bei erhöhter Temperatur, und kann den Zeitverlust durch Arbeiten in grösserem Maassstabe leicht wieder einholen. Das Octadecylacetat, welches das unmittelbare Produkt der Reaktion bildet, schmolz bei ca. 31° und siedete unter 15 mm bei $222-223^{\circ}$. Die Verbrennung desselben ergab 76.97 pCt. Kohlenstoff und 13.02 pCt. Wasserstoff, für $C_{20}H_{40}O_2$ berechnen sich 76.92 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff. — Durch alkoholisches Kali wird die Substanz in Kaliumacetat und normalen primären Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, gespalten. Dieses achtzehnte Glied der Holzgeistreihe ist in Aethylalkohol bereits schwer löslich, bildet wie seine vorhergehenden Homologen umkrystallisirt grosse silberglänzende Blätter, oder aus der Schmelzung erstarrt eine harte, krystallinische Masse. Das Analyse gab 80.04 pCt. Kohlenstoff und 14.28 pCt. Wasser-

stoff, anstatt der für $C_{18}H_{38}O$ verlangten 80.00 pCt. Kohlenstoff und 14.07 pCt. Wasserstoff. Der Octadecylalkohol schmilzt kaum tiefer als 59° und siedet unter 15 mm bei 210.5° . Schon bei einem Druck von circa 100 mm leiden dieser, wie der vorher beschriebene Alkohol ganz merklich durch die Destillation; höhere Drucke als 15 mm wurden deshalb nie benutzt und noch schwächere Pressionen sind am empfehlenswerthesten. Als Flüssigkeit wiegt der Octadecylalkohol bei verschiedenen Temperaturen $d_{39} = 0.8124$; $d_{70} = 0.8048$; $d_{99.1} = 0.7849$.

Auch hier erhält man nach der im wesentlichen oben mitgetheilten Vorschrift leicht das Paraffin, und zwar Normaloctadecan, $C_{18}H_{38}$. Der Schmelzpunkt des solchermaassen nicht schwierig zu erlangenden Körpers lag, früheren Beobachtungen über das direkte Reduktionsprodukt der Stearinsäure genau entsprechend bei 28° , der Siedepunkt unter 15 mm bei 182° und unter 100 mm bei 236° . Beide Paraffine sind demnach, wie vorauszusehen war, identisch: immerhin bieten die wiederholten Bestimmungen eine weitere Garantie für die betreffenden Zahlen. — Bei allen in dieser Arbeit erwähnten Reduktionen bilden die homologen Chloride und Olefine Durchgangaphasen: gerade die letzteren deshalb, weil sich das Chlorid durch die Jodwasserstoffphosphormischung nicht direkt reduciren lässt, sondern statt eines Kohlenwasserstoffs die Rückbildung von Alkoholen resp. ätherartigen Verbindungen erfolgt. Ueber diese Kategorien von Zwischenprodukten, insbesondere die höheren Aethylenhomologen, für deren Darstellung nun das geeignete Material vorliegt, soll bei Gelegenheit näher berichtet werden, wie denn überhaupt zugleich mit den Fettsäuren und Paraffinen auch die höheren Alkohole zum Objekte weiterer Untersuchungen dienen werden. Als geeignetes Ausgangsmaterial stehen die neugewonnenen Substanzen auf gleicher Stufe mit den Fettsäuren selbst. — Die Reduktion von Aldehyden vermittelt Eisessig und Zinkstaub ist selbstverständlich von noch allgemeinerer Brauchbarkeit: so konnte z. B. Heptylalkohol vermittelt derselben in bedeutenden Mengen und grosser Reinheit ganz mühelos aus dem Oenanthol gewonnen werden, worauf als weitaus beste Darstellungsmethode vorläufig hingewiesen werden mag.

Manche Eigenschaften, welche man mit der Benennung »Alkohol« enge zu verbinden pflegt, treten schon beim Decylalkohol sehr zurück und sind für die zuletzt beschriebenen Substanzen anscheinend ganz verwischt. Trotz dieser immer schwächer werdenden »typischen« Uebereinstimmung der von einander entfernteren Individuen einer homologen Reihe berechtigt aber die regelmässige stufenweise Aenderung der einzelnen Glieder unter vielen Gesichtspunkten den Systematiker vollkommen dazu, an und für sich unähnliche Körper in die gleiche Folge zu stellen. Es geschah jedoch namentlich im Interesse einer raschen und sicheren Bewältigung der präparativen Aufgaben, wenn

für diese und die schon früher mitgetheilten Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper die Gruppierung des Arbeitsfeldes nach Homologieen bevorzugt wurde. Eine befriedigende Abrundung des ganzen Gebietes ist indessen durch die hier mitgetheilte Versuchsreihe nun auch im Sinne der Heterologie erreicht worden. Es war dies besonders für präparative Zwecke um so erwünschter, weil die Glieder solcher heterologen Gruppen, beispielsweise Stearinsäure, Stearinaldehyd, Octadecylalkohol, Octadecan unter sich nähere experimentelle Beziehungen aufweisen, als homologe Körperpaare, wie Ameisensäure und Stearinsäure, Holzgeist und Octadecylalkohol, welche in Bezug auf den für die organische Chemie wichtigsten Bestandtheil — den Kohlenstoff — so sehr von einander abweichen. Thatsächlich nimmt das Octadecan mit seinen Derivaten dem Methan und dessen Substitutionsprodukten gegenüber eine ebenso isolirte Stellung ein, wie nur das Benzol oder Anthracen mit ihren Abkömmlingen sie für sich beanspruchen können. Für den Ueberblick über schon erreichtes, wie den Ausblick auf noch auszuführendes ist dieser Umstand nie ausser Acht zu lassen. Demgemäss dürfte auch zur Verhütung etwaiger praktischer Misserfolge die Bemerkung angebracht sein, dass die weitere, voraussichtlich ergiebige Bearbeitung der höheren Fettkörper zur Erlangung sicherer Resultate eine ganz eigenartige Technik in der Behandlung des Materials erfordert, wie sie durch die bis jetzt mitgetheilten Untersuchungen hinlänglich klar gelegt wird.

Einerseits ergibt sich aus der bei Aufsteigen in der Reihe stets grösser werdenden Aehnlichkeit homologer Körper die Nothwendigkeit der Verwendung von reinen, namentlich homologenfreien Muttersubstanzen, während andererseits die sich immer mehr abschwächenden Unterschiede heterologer Verbindungen eine glatte Durchführung der einzelnen Reaktionen zur Bedingung des Erfolges machen. Eine tabellarische Uebersicht der speciell in dieser Mittheilung vorkommenden wichtigeren Derivate zeigt demgemäss für den durchweg benutzten Druck von 15 mm Quecksilber eine in der Diagonale von oben links nach unten rechts sofort deutlich bemerkbare Abnahme der Siedepunktdifferenzen — und gerade so wie mit diesen verhält es sich auch mit den Unterschieden anderer Eigenschaften.

Siedepunkte unter 15 mm

Kohlenstoffatomzahl	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
Paraffine	63 ^o	98 ^o	129.5 ^o	157.5 ^o	182 ^o
Alkohole	119	143.5	167	189.5	210.5
Fettsäuren	153	176	196.5	215	232

Die dergestalt consequent verwerthete »Vacuumdestillation« bietet das wesentlichste Hilfsmittel zur Darstellung und Untersuchung einer grossen Zahl von Verbindungen. Mit dem Hinweis hierauf begann deshalb auch die erste vorläufige Mittheilung (diese Berichte X, 2034) über Versuche auf dem Gebiete der höheren »gesättigten« Kohlenstoffverbindungen: »Der Einfluss der bald spaltenden, bald condensirenden hohen Temperatur in Verbindung mit dem der Luft, welche namentlich stark erhitzte Fettkörper energisch oxydirt, macht sich oft bei der trockenen Destillation dieser letzteren unter gewöhnlichen Bedingungen in störendster Weise geltend, sobald es sich hierbei darum handelt, die einzelnen Produkte rein zu gewinnen oder eingehender zu studiren — und so lassen die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen sowohl in Bezug auf Vollständigkeit, wie auf Uebereinstimmung noch manches zu wünschen übrig. Es scheint, als müssten sich auf diesem Felde weit einfachere Resultate erhalten lassen, wenn man die genannten complicirenden Einflüsse möglichst beseitigte, was sich z. B. mit Hilfe einer Wasserluftpumpe unschwer bewerkstelligen lässt.« Nachdem diese Erwartungen vollständig eingetroffen sind, muss gerade jetzt im Hinblick auf das zwar oberflächlich abgerundete, aber nunmehr zu vertiefende Arbeitsfeld vor allem betont werden, dass für irgend eine bestimmte Druckänderung die obige Zahlenordnung eine ungleichmässige Verschiebung erleidet. Man sieht nämlich aus den für die Paraffine vorliegenden Untersuchungen, wie es sich beim weiteren Vorrücken in der homologen Reihe immer mehr verlohnt, die Pression von den 760 mm der Atmosphäre auf 15 mm zu erniedrigen, indem unter diesen Umständen der Siedepunkt beispielsweise des Nonans, C_9H_{20} , um 105° , derjenige des Nonadecans, $C_{19}H_{40}$, dagegen schon um 137° sinkt. Dieser Umstand entspricht dem zugleich mit dem Molekulargewichte wachsenden Bedürfniss einer grösseren Siedepunktserniedrigung vollständig. Gerade aus dieser letzten Mittheilung hat man:

Siedepunktverschiebungen bei Druckänderung für höhere Normalparaffine					
Formel	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{18}H_{38}$
Siedepunkt unter 15 mm	63°	98°	129.5°	157.5°	182°
Wachsende Differenzen	44	46.5	49	51	54
Siedepkt. unter 100 mm	107°	144.5°	178.5°	208.5°	236°

Schon aus diesen wenigen Zahlen sieht man deutlich, dass »bei den Paraffinen für gleiche Druckzunahmen die Differenzen der ent-

sprechenden Siedetemperaturen zugleich mit dem Molekulargewicht wachsen«. Für »Druckabnahmen« gilt dasselbe. Sorgfältige Siedepunktsbestimmungen für die Glieder der Sumpfgasreihe vom Nonan bis zum Nonadecan unter je 6 Pressionen von 11 mm bis 760 mm, wurden (diese Berichte XV, 1692—1704) bereits gelegentlich der Charakterisirung der betreffenden Kohlenwasserstoffe mitgeteilt; bei deren Zusammenstellung nimmt man auf den ersten Blick wahr, dass das Ergebnis mit dem vorstehenden identisch ist. Dasselbe soll aber erst nach Sichtung des zu definitiven Resultaten führenden übrigen Materials einlässlich erörtert werden. — Während der seinerzeit hinlänglich gewürdigte ähnliche elementare Aufbau der höheren Normalparaffine der soeben angedeuteten Beobachtungsreihe ein besonderes Interesse verleiht, kann man andererseits aus gleichfalls in der vorliegenden Notiz enthaltenen Zahlen über Fettsäuren — die sich in voller Uebereinstimmung mit dem vor 15 Jahren bekanntlich von Hrn. H. Landolt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 129) beigebrachten Material für die ersten Glieder derselben Reihe befinden — sich leicht davon überzeugen, dass dieselbe Gesetzmässigkeit auch noch in Reihen von ungleicher Zusammensetzung zu Tage tritt, und somit allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen »der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts« erscheint:

Siedepunktverschiebungen bei Druckveränderung
für höhere Fettsäuren

Formel	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{12}H_{24}O_2$	$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$
Siedepunkt unter 15 mm	153°	176°	196.5°	215°	232°
Wachsende Differenzen	48.5	51.5	54	56.5	59
Siedepkt. unter 100 mm	201.5°	227.5°	250.5°	271.5°	291°

Die endgültige Lösung der hiermit zusammenhängenden Probleme muss der Fortsetzung dieser Arbeiten innerhalb des weiten, aber scharf begrenzten Versuchsfeldes der höheren Fettkörper vorbehalten bleiben.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1883.

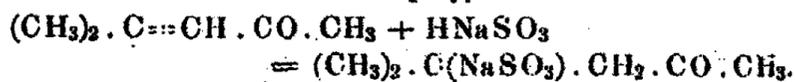
331. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

[Vierte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Da ich durch anderweitige Untersuchungen verhindert bin, meine in drei vorhergehenden Mittheilungen besprochenen Studien über die Condensation des Acetons¹⁾ zur Zeit fortzusetzen, möchte ich meine weiteren Erfahrungen, die ich habe sammeln können, obwohl dieselben in keiner Weise zum Abschluss gediehen sind, jetzt mittheilen, um später auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen zu können.

Zuerst habe ich geglaubt, direct nachweisen zu müssen, dass das durch Salzsäuregas aus Aceton entstehende Mesityloxyd und ebenso das Phoron identisch sind mit den beiden gleichbenannten, bei der Condensation des Acetons mittelst Kalk sich bildenden Substanzen. Ich habe hierzu die schön krystallisirenden Verbindungen, welche beide Stoffe mit saurem schwelligsauren Natrium eingehen, benutzt und möchte gleich vorausschicken, dass ich vom Mesityloxyd diese Verbindung in der That in gleicher Weise auch aus dem durch Kalk entstandenen Condensationsprodukt erhalten habe. Dagegen habe ich das Phoron bei der Condensation des Acetons durch Kalk in zu geringer Menge und in zu unreinem Zustande gewonnen, um daraus die erwähnte Verbindung herstellen zu können. Wie ich nämlich früher mitgetheilt habe, löst sich das mittelst Salzsäure aus Aceton erhaltene Mesityloxyd, $C_9H_{10}O$, beim längeren Zusammenstehen mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit allmählich auf und liefert eine selbst beim Kochen mit Soda kaum zersetzbare Verbindung $C_9H_{10}O \cdot NaHSO_3 + H_2O$, welche den gewöhnlichen Verbindungen der Ketone mit Bisulfiten nicht vergleichbar ist, vielmehr die Constitution $(CH_3)_2 \cdot C(NaSO_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ besitzen muss, demnach das Salz einer Sulfonsäure des Isopropylacetons ist:



In ganz analoger Weise vereinigt sich das Phoron, $C_9H_{14}O$ $= (CH_3)_2 \cdot C \equiv CH \cdot CO \cdot CH \equiv C \cdot (CH_3)_2$, indem es seine beiden doppelten Bindungen löst, allmählich mit 2 Molekülen $NaHSO_3$ zu $C_9H_{16}O(NaHSO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Bei der Condensation des Acetons mit Kalk bin ich ganz den Angaben von Fittig²⁾ gefolgt und habe nur hinzuzufügen, dass die

¹⁾ Vergl. Pinner, diese Berichte XIV, 1070; XV, 576. 586.

²⁾ Fittig, Ann. Chem. Pharm. 110, 33.

Ausbeuten nach dieser Methode sehr schlecht sind. Der grösste Theil des Acetons bleibt unverändert, von den condensirten Producten siedet wieder ein erheblicher Theil sehr hoch, und es ist namentlich schwer, das Phoron auch nur in einigermaassen annähernd reinem Zustande zu gewinnen.

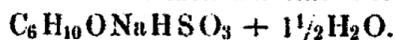
Lässt man das erhaltene Mesityloxyd, d. h. die bei 129—132° siedende Fraction der Condensationsproducte, mit Natriumbisulfatlösung zusammenstehen, so verschwindet allmählich das Oel und die klare Flüssigkeit giebt, nach Neutralisation mit Soda zur Trockene verdampft, eine Salzmasse, welche an absoluten Alkohol die in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_6H_{11}ONaSO_3 + H_2O$ abgiebt. Aussehen und Verhalten dieser Verbindung stimmen vollständig mit dem früher dargestellten Salz überein, obgleich der Wassergehalt etwas höher gefunden worden ist.

0.2609 g Substanz gaben 0.2975 g Kohlensäure, 0.1420 g Wasser und 0.0792 g Na_2SO_4 .

0.3930 g Substanz gaben 0.1198 g Na_2SO_4 .

0.3646 g Substanz gaben 0.1110 g Na_2SO_4 .

Die gefundenen Zahlen stimmen auf eine Verbindung



	Theorie	Versuch		
C	31.44	31.10	—	— pCt.
H	6.11	6.05	—	— >
Na	10.04	9.82	9.87	9.84 >

Hauptsächlich wurde jedoch die Untersuchung derjenigen Producte begonnen, welche beim Erhitzen von Rohrzucker mit Kalk entstehen, und aus welchen zuerst Fremy¹⁾ eine bei 84° siedende Substanz, das Metaceton, $C_6H_{10}O$, isolirt hat. Später hat Gottlieb²⁾ durch Oxydation des Metacetons Ameisensäure, Essigsäure und die Metacetonensäure, $C_3H_5O_2$, welche identisch mit der aus Propylalkohol darstellbaren Propionsäure ist, gewonnen. Dann hat Schwarz und schliesslich Benedikt³⁾ das Metaceton weiter untersucht. Ausserdem hat Liès-Bodart aus den Destillationsproducten ein Phoron, $C_9H_{14}O$, welches bei ca. 210° siedete, isolirt und dieselbe Verbindung ist auch von Benedikt erhalten worden. Auf Grund seiner Untersuchungen giebt der Letztere folgende Gleichung für die Zersetzung des Zuckers durch Kalk: $C_6H_{12}O_6 = C_3H_5O + 2CO_2 + CH_4 + H_2O$, und nimmt demnach an, dass das Metaceton und das bei 210° siedende Phoron,

¹⁾ Fremy, Ann. Chem. Pharm. 15, 278.

²⁾ Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 52, 121.

³⁾ Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 162, 303.

welches bei der Oxydation Essigsäure und Adipinsäure liefert, durch Condensation des Acetons ihre Entstehung nehmen. Ich habe schon in meiner letzten Mittheilung über die Condensationsprodukte des Acetons darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme, das bei der Oxydation Propionsäure liefernde Metaceton und das bei der Oxydation Adipinsäure gebende Isophoron seien durch Condensation des Acetons entstanden, sich schwer mit unseren heutigen Anschauungen vereinigen lasse, da diese Condensation doch in jedem Fall durch den überschüssigen Kalk bewirkt werde und man eher Mesityloxyd u. s. w. erwarten sollte.

Ich habe daher, trotzdem diese Reaktion von den verschiedensten Forschern studirt worden ist, die Untersuchung der bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk entstehenden Produkte wieder aufgenommen und kann heute nur die ersten Resultate geben, da ich sehr bald gefunden habe, dass der Process keineswegs so glatt verläuft, wie die oben mitgetheilte von Benedikt gegebene Gleichung voraussehen liess. Vielmehr erfordert das Studium dieser Reaktion jahrelange Arbeit, da ein sehr complicirtes Gewirr von Stoffen (Aldehyde, Ketone, Säuren, wahrscheinlich auch Alkohole u. s. w.) zu gleicher Zeit entsteht und nur mit grosser Mühe und mit Aufwand von sehr reichlichem Material eine Sichtung zu ermöglichen sein wird.

Ich habe vollständig nach den Vorschriften von Gottlieb und von Benedikt die Zersetzung des Zuckers bewirkt. In einer kupfernen, etwa 15 L fassenden Blase wurde ein inniges Gemenge von 1 Theil fein zerriebenem Rohrucker und 3 Theilen gut gepulvertem, frisch gebranntem Kalk (etwa 6 kg des Gemenges) mit einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis eben weisse Dämpfe aus der Retorte sich zu entwickeln begannen, und dann die Flamme entfernt. Die Reaktion schreitet schnell ohne weitere Wärmezufuhr vorwärts und ist in ungefähr 15–20 Minuten beendet. An die Retorte schloss sich ein langes, weites Glasrohr, welches mit einer doppelt tubulirten Kugelvorlage dicht verbunden war, um eine vorläufige Trennung der schwer flüchtigen Stoffe von den leichter flüchtigen zu bewirken. Mit dem zweiten Tubus der Vorlage war ein Schlangenkühler verbunden, an den ebenfalls eine Kugelvorlage sich anschloss, von da wurden die Dämpfe durch verschiedene gut gekühlte Röhren schliesslich in's Freie geleitet. Während der Reaktion entwickeln sich schwere weisse Dämpfe, die nur zum Theil sich in den Vorlagen verdichten, ein grosser Theil entweicht gasförmig. Die verdichteten Flüssigkeiten bestehen, mit Ausnahme der in den letzten Gefässen, aus zwei nahezu gleich grossen Schichten, einer sauer reagirenden wässrigen und einem leichteren dunkelbraunen Oel. Die Gesamtmasse des öligen Destillats beträgt ca. $5\frac{1}{2}$ pCt. vom angewandten Gewicht des Zuckers. Diese geringe Ausbeute an öligen Destillat musste nothwendig die Frage anregen,

was aus der Hauptmasse der organischen Substanz des Zuckers wird. Unmöglich konnten 95 pCt. der Gesamtmasse des Zuckers in Wasser, Kohlensäure und Grubengas umgewandelt sein. Der Retortenrückstand enthält zwar sehr vielen kohlen-sauren Kalk, aber sehr wenig freie Kohle. Ich habe daher und zwar mit sehr gutem Erfolg nach organischen Verbindungen in dem Kalk des Retortenrückstandes gesucht. Dass reichliche Mengen organischer Verbindungen im Kalk zurückbleiben, geht schon daraus hervor, dass der Retorteninhalt, wenn er kurz nach Vollendung der Reaktion, also noch sehr heiss, der Luft ausgesetzt wird, zu glimmen beginnt und allmählich durch die ganze Masse glühend wird.

Zur Auffindung der organischen Substanz wurde der Kalk mit 6—8 Theilen Wasser tüchtig durchgerührt und nach 24stündigem Stehen abgepresst. Die Lösung wurde etwas eingedampft, zur Entfernung des gelösten Calciumhydrats Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat nach Entfärbung mit Thierkohle zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein harzartiger Rückstand, der aus einem Kalksalz bestand. Die concentrirte wässrige Lösung des Kalksalzes wurde mit Alkohol versetzt und dadurch ein harzig flockiger, rein weisser Niederschlag erhalten, der beim Verreiben mit absolutem Alkohol erhärtet und nach völligem Trocknen bei 100° nur wenig hygroskopisch ist. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, bläht sich stark auf und zersetzt sich, eine Eigenschaft, die das genaue Analysiren der Substanz unmöglich machte, da beim Verbrennen derselben im offenen Rohr ein Theil der Substanz stets aus dem Platinschiffchen ausquoll und der Rückstand nicht gewogen werden konnte, um die Menge der im Kalk zurückgebliebenen Kohlensäure zu ermitteln.

Gefunden wurden 28.13 und 28.23 pCt. CaO, ferner direkt 31.1 pCt. C. und 4.3 pCt. H. Wenn wir annehmen, dass bei der Verbrennung kohlen-saurer Kalk zurückgeblieben ist, so deuten diese Zahlen auf eine Verbindung $C_6H_2CaO_5$, welche 28 pCt. CaO und ausser dem mit dem Kalk verbundenen Kohlenstoff noch 30.0 pCt. C und 4 pCt. H enthält.

Durch Kaliumcarbonat wurde dann das Kalksalz in das Kaliumsalz übergeführt. Die eingengte Lösung des neuen Salzes erstarrte erst nach sehr langem Stehen im Vacuum zu einer krystallinischen, so sehr hygroskopischen Masse, dass die Wägung des Salzes zur Analyse mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

0.101 g Substanz gaben 0.0758 g K_2SO_4 .

0.1772 g Substanz gaben 0.133 g K_2SO_4 .

0.1750 g Substanz gaben 0.164 g CO_2 , 0.0664 g H_2O und 0.105 g K_2CO_3 .

Diese Zahlen lassen sich auf eine Verbindung $C_6H_5K_2O_5$ zurückführen:

	Theorie		Versuch		pCt.
C	30.25	30.76	—	—	
H	3.36	4.21	—	—	
K	32.8	33.66	33.69	33.94	

Ferner wurde aus dem Kalksalz sowohl wie aus der rohen Kalksalzlösung mittelst Kupferacetat beim Kochen ein Kupfersalz als grüner, amorpher Niederschlag erhalten. Da die Flüssigkeit alsbald sauer zu reagiren begann, wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak neutralisirt und dadurch eine starke Vermehrung des Niederschlags bewirkt. Endlich wurde ein Theil des Retortenrückstandes direkt mit Salzsäure angesäuert, die Lösung neutralisirt und kochend heiss mit Kupferacetat gefällt. Das gefällte Kupfersalz ist leicht in Essigsäure und in Ammoniak löslich. Die folgenden Analysen sind aus den Kupfersalzen der drei verschiedenen Bereitungsarten ausgeführt.

0.1721 g Substanz gaben 0.094 g Cu_2S .

0.2160 g Substanz gaben 0.1528 g CO_2 , 0.0689 g H_2O und 0.1154 g CuO .

0.2213 g Substanz gaben 0.1550 g CO_2 , 0.0696 g H_2O und 0.1187 g CuO .

Die gefundenen Zahlen passen auf eine Verbindung $C_6H_5CuO_5 + 1\frac{1}{2}Cu(OH)_2$, welche verlangt:

	Theorie		Versuch		pCt.
C	19.47	19.29	19.10	—	
H	2.97	3.54	3.04	—	
Cu	42.93	42.6	42.77	43.6	

Das Silbersalz der Säure ist ein voluminöser weisser amorpher Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich ist, aber selbst im Dunkeln sich bräunt und nach dem Trocknen im Dunkeln ein schwarzes Pulver darstellt. Es ist deshalb nicht analysirt worden.

Die freie Säure wurde sowohl aus dem Kalksalz, wie aus dem Kaliumsalz, wie endlich aus dem Kupfersalz dargestellt, bis jetzt ist sie aber noch nicht analysenrein erhalten worden. Sie bildet meist, namentlich wenn ihre Lösung erwärmt worden war, eine gummiartige zerfliessliche Masse, zugleich konnte alsdann in der Lösung Ameisensäure durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden. War jede Erwärmung bei ihrer Darstellung vermieden worden, so beginnt sie nach monatelangem Stehen theilweise zu krystallisiren, ob sie jedoch noch unzersetzte Säure ist, habe ich nicht constatirt.

Die Säure $C_6H_{10}O_5$, deren Kalksalz bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk das Hauptprodukt bildet, unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung vom Zucker nur durch den Mindergehalt von Wasser,

gleichwohl kann sie nur durch tiefgreifende Veränderung des Zuckermoleküls ihre Entstehung nehmen. Ob sie mit einer der bekannten Säuren, $C_6H_{10}O_5$, identisch ist, sollen spätere Versuche entscheiden.

Beiläufig sei noch bemerkt, dass beim Ansäuern des Retortenrückstandes mit Salzsäure der Geruch nach Capronsäure in penetranter Weise auftritt, allein es scheint ihre Quantität trotzdem nur gering zu sein und ich habe keine irgend erheblichen Mengen durch Ausziehen mit Aether etc. zu isoliren vermocht.

Die Untersuchung der beim Erhitzen des Zuckers mit Kalk übergehenden Flüssigkeit hat bis jetzt nur wenig greifbare Resultate geliefert. Ich verfuhr hierbei in der Weise, dass ich zunächst die Flüssigkeiten für sich mit Wasserdampf überdestillirte, die zuerst übergehenden wasserlöslichen Substanzen durch Pottaschezusatz aus dem wässerigen Destillat abschied, dann die vom Wasser getrennten Oele der fraktionirten Destillation unterwarf, um so zu einer Trennung der einzelnen Substanzen zu gelangen. Eine solche Trennung ist mir aber auch nach sehr häufigem Fraktioniren nicht möglich gewesen. Zwar siedeten die einzelnen Fraktionen schliesslich innerhalb ca. 10° , aber bei den Orientirungsanalysen erwiesen sich dieselben als Gemische. Versuche, die einzelnen Fraktionen nach den ersten Destillationen durch Chlorcalcium von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien, scheiterten daran, dass sich das Chlorcalcium allmählich löst, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Alkoholen. Ferner geben die Fraktionen bis ca. 200° mit concentrirter Natriumbisulfitlösung zum Theil krystallisirende Verbindungen, während ein Theil unverbunden bleibt. Endlich dokumentirt sich in allen Fraktionen die Anwesenheit von Aldehyden durch die Fähigkeit der Oele, Silberspiegel zu liefern, wobei wiederum ein Theil des Oels unverändert zu bleiben scheint. So wird es denn nothwendig sein, die einzelnen Fraktionen durch Natriumbisulfit und durch Silberoxyd weiter zu zerlegen. Nur aus den ersten Fraktionen ist es mir gelungen, eine charakteristische, von den mit dem vorliegenden Gegenstande früher beschäftigten Forschern nicht erwähnte Verbindung zu isoliren, den Acetaldehyd. Die durch Pottasche aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen bis 40° übergehenden Antheile verbreiteten nämlich einen so intensiven Aldehydgeruch, dass lediglich zur Constatirung, dass nicht etwa Propionaldehyd vorlag, eine Oxydation derselben mit Silberoxyd ausgeführt wurde. Das hierbei erhaltene Silbersalz war reines Silberacetat.

Die Fraktion $80-90^{\circ}$, in welcher das bei 84° siedende Metaceton, $C_6H_{10}O$, zugegen sein musste, ergab bei der Verbrennung 67.13 pCt. Kohlenstoff und 10.87 pCt. Wasserstoff, während der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ 73.5 pCt. Kohlenstoff und 10.2 pCt. Wasserstoff ent-

sprechen, so dass grosse Mengen sauerstoffreicherer Verbindungen darin enthalten sein müssen. Dagegen lieferte die Fraktion 208—214°, in welcher das Isophoron, $C_9H_{14}O$, vorhanden sein musste, in der That Zahlen, die den von der Theorie verlangten, nahe kommen, nämlich 78.71 pCt., 78.53 pCt. Kohlenstoff und 11.2 pCt., 10.78 pCt. Wasserstoff, der Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ entsprechen 78.26 pCt. Kohlenstoff und 10.14 pCt. Wasserstoff.

Ferner lieferten die Fraktionen 90—105°, 130—150°, 205—220° bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Säuregemische, von denen eine Probe in Silbersalz umgewandelt wurde. Die so erhaltenen Salze besaßen sämtlich 59.5—60.5 pCt. Silber, so dass man sie als propionsaures Silber ansprechen konnte. Aber es stellte sich bald heraus, dass die Oxydationsprodukte Gemenge verschiedener Säuren, flüchtiger und nicht flüchtiger waren und dass die Hauptmenge der flüchtigen Säuren nichts anderes als Essigsäure war.

Es wurde nämlich Metaceton (Fraktion 80—90°) mit Kaliumpermanganat oxydirt, die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und der Salzurückstand fraktionirt mit Silberlösung gefällt. Dabei enthielt Fraktion I 67.04 pCt. Silber, Fraktion II 64.39 pCt., Fraktion IV 63.16 pCt. Silber. Die Hauptmenge bestand demnach aus Silberacetat, welches 64.7 pCt. Silber besitzt, während in der ersten Fraktion etwas ameisensaures Silber mit 70.6 pCt. Silbergehalt, in der letzten etwas propionsaures Silber mit 59.7 pCt. Silbergehalt vorhanden gewesen sein mag.

Ferner wurde eine grössere Partie der hochsiedenden Oele oxydirt und das Oxydationsprodukt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure so lange im Dampfstrom destillirt, bis das Destillat kaum noch sauer reagirte, alsdann das Destillat mit Soda neutralisirt und eingedampft. Es blieb ein schön krystallisirendes Natriumsalz, das lediglich Natriumacetat war, denn es enthielt 39.75 pCt. Wasser und nach dem Trocknen 28.3 pCt. Natrium, während $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ 39.7 pCt. Wasser und 28.05 pCt. Natrium besitzt. Um die nicht flüchtige Säure zu gewinnen, wurde die bei der Destillation zurückgebliebene saure Lösung mit Pottasche neutralisirt, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und ein daraus dargestelltes Silbersalz analysirt. Die aus dem Kaliumsalz in Freiheit gesetzte und mit Aether ausgeschüttelte Säure zeigte nach langem Stehen nur Anfänge von Krystallisation, so dass hier vielleicht ein Gemenge verschiedener Säuren vorliegt. Denn das Silbersalz lieferte Zahlen, die auf eine nicht gerade sehr wahrscheinliche Säure, $C_8H_{10}O_5$, zurückzuführen sind. (Gefunden 24.10 pCt., 24.16 pCt. Kohlenstoff; 2.0 pCt., 2.11 pCt. Wasserstoff, 54.08 pCt., 54.45 pCt. Silber, die

Formel $C_8H_8Ag_2O_5$ verlangt 24.0 pCt. Kohlenstoff, 2.0 pCt. Wasserstoff und 54.0 pCt. Silber.)

Indem ich eine Reihe von Versuchen, die einzelnen bei der sehr complicirten Reaction zwischen Zucker und Kalk entstehenden Substanzen rein zu erhalten, übergehe, möchte ich am Schluss nur noch einmal bemerken, dass ich lediglich deshalb, weil ich augenblicklich an der Fortsetzung dieser Untersuchung verhindert bin, diese lückenhaften Resultate der chemischen Gesellschaft übergebe, dass ich aber die Absicht habe, später diese Reaction eingehend zu studiren, um nachzuweisen, dass das Metaceton und das Isophoron in keinem Falle der Condensation des Acetons ihre Entstehung verdanken.

Berlin. Laboratorium der Thierarzneischule.

392. H. Tappeiner: Ueber Cellulosegährungen.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass man in Flaschen, die mit 1 pCt. Fleischextraktlösung und fein vertheiltem Papier oder Baumwolle gefüllt und sterilisirt waren, durch Zusatz einer kleinen Menge Inhalts des ersten Magens der Wiederkäuer eine Gährung erzeugen kann, welche zu einer fast vollständigen Auflösung der angewandten Cellulose führt.

Die Untersuchung der entwickelten Gase und die Prüfung der Reaction gab sodann das Resultat, dass hierbei zwei Cellulosegährungen entstehen können, eine wobei nur Kohlensäure und Wasserstoff, die andere wo nur Kohlensäure und Grubengas entwickelt werden, beide aber zur Bildung organischer Säuren führen.

In dieser Mittheilung wurde zum ersten Male durch ein Experiment bewiesen, dass auch Cellulose eine vergärbare Substanz sei. Die bisherigen einwurfsfreien Angaben über Cellulosegährung bezogen sich nur auf mikroskopische Wahrnehmungen. Das heisst, man beobachtete, dass gewisse Bakterien Zellwände anzufressen, ja selbst zu durchbohren vermochten, was darauf hindeutete, dass sie Cellulose zu lösen im Stande seien.

Ich habe diese Cellulosegährungen seither nach mehreren Richtungen verfolgt und gebe das bisher Erlangte in seinen Hauptresultaten hier wieder, wengleich dasselbe in vielen Punkten noch keinen Ab-

¹⁾ Diese Berichte XV, p. 1001, wo in der Ueberschrift H. Tappeiner statt W. Tappeiner zu lesen ist.

schluss erfahren hat. Bezüglich der allgemeinen Methode, die ich bei allen meinen Gährungsversuchen angewandt habe, schicke ich das Folgende voraus. Zu den Versuchen verwandte ich dickwandige Flaschen mit eingeriebenem Stöpsel. Nachdem dieselben mit der Nährlösung resp. mit der Cellulose bis nahezu an den Hals gefüllt und auf Kochtemperatur vorgewärmt waren, wurden sie fest verschlossen und eine starke mit dicken Lagen von Baumwolle gefütterte Leinwandkappe übergestülpt. Sie wurden hierauf im Dampftopfe mindestens 3 Stunden einer Temperatur von 110—120° ausgesetzt. Nach der Herausnahme und dem Erkalten wurden die Stöpsel erst vorsichtig gelockert, damit bei der Druckausgleichung erst alle Luft durch die Baumwollkappe zu streichen gezwungen war. Hierauf wurden Kappe und Stöpsel entfernt, inficirt und ein bereit gehaltenes mit Kautschukstöpsel versehenes Gasentwicklungsrohr fest in den Hals eingedreht und die Flaschen sogleich in den auf 38—40° geheizten Thermostaten übertragen, wobei das Ende des Entwicklungsrohres in einen kleinen mit Quecksilber gefüllten Trog eintauchte, aus dem dann die Gase aufgefangen wurden. Stöpsel und Entwicklungsrohr waren ebenfalls vorher sterilisirt und während des Erkaltens gegen den Zutritt unfiltrirter Luft geschützt. Um eine direkte Berührung des Stopfens mit der Hand beim Eindrehen zu vermeiden, trug derselbe vielfach eine Kappe von Baumwolle, die dann den weiteren Vortheil hatte, dass ein Auffallen von Staub auf Stopfen und Hals der Flasche während der Gährung nicht mehr stattfinden konnte.

I. Cellulose-Sumpfgasgährung.

Diese Gährung stellt sich in einprocentiger neutraler Fleischextraktlösung ein, die gereinigte Baumwolle oder Papierbrei suspendirt enthält und mit etwas Inhalt vom Pansen inficirt wird. Die Gährung beginnt nach einigen Tagen (etwas eingeschlossene Luft befördert den Eintritt) und verläuft zuerst rascher dann langsamer, um nach 1 bis 4 Wochen zum Stillstand zu kommen. Die hierbei entwickelten Gase bestehen aus CO₂, Spuren von SH₂ und CH₄. Das Verhältniss zwischen CO₂ und CH₄ erfährt im Verlaufe der Gährung eine Aenderung in der Weise, dass die Menge der CO₂ ab, die des CH₄ zunimmt.

Papiergährung			
Anfang		Ende	
CO ₂	85.48	CO ₂	76.98 pCt.
SH ₂		SH ₂	
H	0.03	CH ₄	23.01
CH ₄	11.86	CH ₄ :CO ₂	= 1:3.4
N	2.73		
CH ₄ :CO ₂	= 1:7.2		

Nach Schluss der Gährung findet man die Reaktion regelmässig sauer und die angewandte Cellulose entweder nahezu vollständig oder doch um 50 pCt. (durch Wägen der Cellulose vor und nach der Gährung constatirt) verbraucht. Zur Untersuchung der nicht gasförmigen Gährungsprodukte wurde die Flüssigkeit nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Es gehen grosse Mengen flüchtiger Säuren über, weit mehr als aus der Stärke der Reaktion am Ende der Gährung zu erwarten ist. Ein Beweis, dass während der Gährung auch basische Produkte (wahrscheinlich Ammoniak) aus dem Extrakte gebildet werden, welche die sauren Gährungsprodukte zum Theil neutralisiren. — Die sauren Destillate wurden in Fraktionen aufgefangen und mit kohlen-saurem Kalk versetzt. Das erste Destillat wurde sodann nochmals destillirt. Die ersten 10—20 ccm dieses neutralen Destillates hatten einen dem Acetylaldehyd ähnlichen Geruch und gaben in der That die Reaktionen eines Aldehyds. Mit Tollenscher Silberlösung entstand sogleich Braunfärbung und nach einigem Stehen im Dunkeln ein gut ausgebildeter Silberspiegel. Auf Zusatz von Kalilauge färbte eine Probe des Destillates sich gelb, dann braun unter Entwicklung eines stechenden Geruchs, beim längeren Stehen schied sich eine rothbraune harzartige Masse aus. Mit Diazobenzolsulfosäure endlich wurde, schon ohne Zusatz von Natriumamalgam eine schöne rothe, in's violette spielende Färbung erzeugt. Auf Zusatz von Jod und Natronlauge schieden sich Jodoformkrystalle aus. Die Jodoformreaktion verschwand in den Destillaten gleichzeitig mit den Aldehydreaktionen. Dies spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass dieser Aldehyd (vermuthlich Acetylaldehyd) nicht erst durch die Destillation aus einem anderen, die Jodoformreaktion gebenden Körper (Alkohol z. B.) sich gebildet haben kann, sondern bei der Gährung selbst entstanden ist, eine Beobachtung, die meines Wissens bisher bei keiner anderen Gährung gemacht wurde.

Ueber die fraktionenweise aufgefangenen flüchtigen Säuren wurde Folgendes ermittelt. Die zuerst erhaltene Säure ging in öligen Tropfen über, die in mehr Wasser zu einer klaren Flüssigkeit sich lösten. Die Lösung hatte ausgesprochenen Buttersauregeruch. Mit kohlen-saurem Kalk versetzt und heiss eingeengt, erstarrte sie beim Erkalten zu einem steifen Krystallbrei, der, wieder erwärmt, sich vollständig löste. Sämmtliche Fraktionen, welche dieses Verhalten zeigten, wurden vereinigt. Aus der heissen concentrirten Lösung derselben schied sich beim Erkalten ein aus kurzen Prismen und Nadeln zusammengesetzter Krystallbrei aus, dessen Analyse Folgendes ergab:

	Berechnet	Gefunden
$2(C_4H_7O_2)$	75.00	— pCt.
Ca	17.24	17.55 »
H ₂ O	7.75	9.00 »

Ein Theil dieses Kalksalzes in das Silbersalz umgewandelt, krystallisirte aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in Nadeln und gab

	Berechnet	Gefunden
(C ₄ H ₇ O ₂ Ag)	55.38	55.88 pCt.

Die heiss concentrirte Mutterlauge, aus der das Kalksalz gewonnen worden war, erstarrte beim Erkalten nochmals zu einem Krystallbrei, der diesmal aus längeren, von gemeinsamen Punkten ausstrahlenden Nadeln gebildet war. In das Silbersalz übergeführt, wurden aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten büschelförmig vereinigte Nadeln erhalten, von der Zusammensetzung:

	Berechnet für			Gefunden
	Essigsaures Silber	Propionsaures Silber	Buttersaures Silber	
C	14.37	19.89	24.62	18.32 pCt.
H	1.80	2.76	3.58	2.81 »
Ag	64.67	59.67	55.38	60.30 »

Ueber die hier vorliegenden Säuren enthalte ich mich vorläufig eines bestimmten Urtheils. Die Säure der ersten Krystallisation steht der Isobuttersäure in manchen Eigenschaften (beschränkte Löslichkeit in Wasser, leichte Löslichkeit des Kalksalzes in heissem Wasser) sehr nahe, unterscheidet sich aber von ihr durch die Krystallform und den Krystallwassergehalt des Kalksalzes, sowie durch die Krystallform des aus heisser Lösung abgeschiedenen Silbersalzes. Die zweite Krystallisation des Kalksalzes scheint ein Doppelsalz dieser Säure mit Essigsäure gewesen zu sein. Aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation schieden sich bei weiterer Einengung breite Nadeln und Blättchen aus, die den Kalkgehalt der Essigsäure besaßen.

Gefordert 2 (C ₂ H ₃ O ₂)Ca	Gefunden
25.32	25.26 pCt.

Auch die nicht mehr zu Krystallbrei erstarrenden Kalksalzlösungen der späteren Destillationen führten bald auf die Zusammensetzung der Essigsäure.

Gefordert f. C ₂ H ₃ O ₂ Ag	Gefunden
64.67	64.62 pCt.

Ameisensäure war auch in den letzten sauer übergehenden Destillaten mit Sicherheit nicht nachzuweisen. Die flüchtigen Fettsäuren und darunter die Essigsäure sind, abgesehen von den Gasen, jedenfalls die Hauptprodukte, in welche die Cellulose bei der Gährung übergeführt wurde. Genauere quantitative Bestimmungen sind erst in Aussicht genommen; bei einem vorläufig angestellten Versuch wurden aus 5.5 g gelöster Baumwolle 5.8 g flüchtiger Säuren erhalten.

Die eben behandelte Cellulose Sumpfgasgährung lässt sich nicht bloß künstlich in der beschriebenen Weise erzeugen, sondern ist auch

ein Process, der in grossem Umfange im Verdauungskanale der Pflanzenfresser, und zwar in den Vormägen der Wiederkäuer, im Dickdarm des Pferdes, und der Wiederkäuer abläuft. Die Thatsachen, dass an diesen Orten Lösung von Cellulose durch Gährung¹⁾, Entwicklung von Kohlensäure und Grubengas in gleichen Verhältnissen wie bei der künstlichen Cellulosegährung (7 : 1 im Anfange, 3 : 1 am Schlusse der Gährung)²⁾ sowie Bildung derselben flüchtigen Produkte — Aldehyd und reichliche Mengen von niederen Fettsäuren, und zwar vorwiegend Essigsäure, daneben aber auch die Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure und dem charakteristischen Verhalten ihres Kalksalzes — stattfindet, lassen kaum eine andere Deutung zu. Das Nähere über diese zuletzt erwähnten Beobachtungen, sowie über die Schlüsse, welche sich hieraus in Bezug auf die Bedeutung der »Celluloseverdauung« für die thierische Ernährung ziehen lassen, sollen demnächst in einer ausführlichen Mittheilung behandelt werden.

II. Cellulose-Wasserstoffgährung.

Diese Gährung wird beobachtet, wenn in den sonst in gleicher Weise behandelten Gährungsflaschen die neutrale einprocentige Fleischextraktlösung ersetzt wird 1. durch eine solche von schwach alkalischer Reaktion, 2. durch eine einprocentige Fleischextraktlösung, die zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnt war, das in 100 Theilen nach der Vorschrift von Nägeli enthielt K_2HPO_4 0.2 g, $MgSO_4$ 0.04 g, $CaCl_2$ 0.02 g, welche Flüssigkeit ich in der Folge als Nägeli'sche Salzlösung bezeichnen werde, 3. durch wässrige Lösungen, die in 100 Theilen die genannten Salze und ausserdem als stickstoffhaltigen Körper enthielten entweder 0.35 Ammoniumacetat, 0.3 Acetamid oder 0.6 Asparagin.

In allen diesen Fällen entwickelten sich einige Tage nach der Infektion mit etwas Panseninhalt reichliche Mengen von Gas, welche von Anfang bis zu Ende nur aus Kohlensäure und Wasserstoff neben Spuren von Schwefelwasserstoff bestehen, wie die folgenden Analysen, zu welchen Proben des gesammten, bei einem Versuche entwickelten Gases verwendet worden waren, bezeugen.

$\frac{1}{2}$ pCt. Fleischextraktlösung	Asparaginlösung	Acetamidlösung
CO_2 55.39	CO_2 86.47	CO_2 78.14 pCt.
SH_2	SH_2	SH_2
H 42.71	H 5.73	H 13.68 >
N 1.90	N 7.80	N 8.18 >

¹⁾ Diese Berichte XV, 1000.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2375 u. f..

Die entwickelten Gase können (abgesehen vom Stickstoff, der wohl nur von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft herrührt) nur aus vergohrener Cellulose stammen, denn in Controlflaschen welche analog behandelt worden waren, aber keine Cellulose enthielten, trat keine Gasentwicklung ein und der Verbrauch von Cellulose konnte in allen Fällen durch die Waage constatirt werden.

Die Beobachtungen einer zweiten Art von Cellulosegährung, welche ich Cellulose-Wasserstoffgährung zu nennen vorschlage, haben nicht blos für die Gährung der Cellulose, sondern auch für die Gährungsvorgänge im Allgemeinen Bedeutung. Sie zeigen insbesondere, wie scheinbar geringfügige Aenderungen in der Beschaffenheit der Nährlösung die Zersetzung derselben Substanz, wenigstens nach gewissen Richtungen hin (Entwicklung der brennbaren Gase), vollständig umgestalten können. Die Gründe, weshalb der Wechsel der Nährlösung die Gährung verändert, ob dadurch die Thätigkeit ein und derselben Spaltpilzform modificirt wird oder ob die beiden Cellulosegährungen durch zwei verschiedene Spaltpilzformen verursacht werden, deren Gedeihen dann in einer ausserordentlich engen Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Nährlösung stehen würde, lassen sich nur durch Reinculturen aufdecken, die ich bisher nicht durchgeführt habe.

Morphologische Verschiedenheiten der an beiden Gährungen theiligten Bacterien habe ich bisher nicht finden können. Beachtenswerth für die aufgeworfene Frage ist auch die Beobachtung, dass beide Cellulosegährungen in derselben Flasche neben und nach einander auftreten können, wobei immer die Sumpfgascellulosegährung allmählich das Uebergewicht erhält.

Die Untersuchung der sonstigen bei der Cellulose-Wasserstoffgährung entstehenden Produkte beschränkte sich bisher auf die Ermittlung der flüchtigen Bestandtheile, in die, wie es scheint, auch bei dieser Gährung der grösste Theil der zersetzten Cellulose verwandelt wird. Die Untersuchung wurde in derselben Weise wie bei der Cellulose-Sumpfgasgährung geführt und führte merkwürdigerweise zu fast gleichen Ergebnissen.

Das erste Destillat gab in gleicher Deutlichkeit wie früher sämtliche Aldehydreaktionen. Nach dem Verschwinden derselben aber gab das nachfolgende noch gute Jodoformreaktion. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt entstand eine flüchtige Säure, die nach Geruch und Verhalten zu Eisenchlorid als Essigsäure anzusprechen war. Es scheint demnach bei der Cellulose-Wasserstoffgährung ausser Aldehyd noch ein alkoholartiger Körper (vielleicht Aethylalkohol) in kleinen Mengen zu entstehen. Das Destillat färbte sich ausserdem auf Zusatz von Alkohol (zu gleichen Theilen) etwas Anilin und Salzsäure eben erkennbar roth (Furfurol?). Die flüchtigen Säuren verhielten sich in Zusammensetzung und Eigenschaften ganz so wie bei der Cellulose-

Sumpfgasgährung. Zuerst erschien die der Isobuttersäure ähnliche Säure, die Hauptmenge aber bildete Essigsäure.

Eine nicht uninteressante Frage ist die nach dem Vorkommen dieser Cellulosegährung in der Natur. Eine Entwicklung von Wasserstoff durch Gährung ist meines Wissens auf der Erdoberfläche bisher nicht beobachtet worden. Es sind jedoch Anzeichen vorhanden, die einen solchen Vorgang als einen nicht selten stattfindenden erscheinen lassen. Schliesst man Wiesenheu mit Wasser und etwas Luft in eine Flasche ein, deren Hals in eine unter Quecksilber tauchende Röhre sich fortsetzt, so beginnt sehr bald eine starke Entwicklung von Gas von der Zusammensetzung:

CO ₂	51.15	pCt.
H	44.58	»
CH ₄	0.09	»
N	4.18	»

Aus dem Inhalte lassen sich dann durch Destillation bedeutende Mengen von flichtigen Säuren, die gröstentheils aus Essigsäure bestehen, gewinnen, die ersten Destillate gaben auch sehr deutliche Alkohol- und Aldehydreaktionen. Man sollte nun glauben, die Bedingungen für die beschriebene Gährung müssten auf der Erdoberfläche, wo vertrocknete Pflanzentheile mit Wasser unter geringem Luftzutritt häufig zusammentreffen, nicht selten sich finden. Sollten vielleicht die im Moor- und Torfwasser gefundenen flichtigen, niederen Fettsäuren auf diese Quelle sich zurückführen lassen? Ich hoffe noch den Beweis zu erbringen, dass bei der beschriebenen Heugahrung Cellulose die Substanz ist, welche in die aufgeführten Produkte zerfällt.

Bei diesen Untersuchungen hat mich im chemischen Theile derselben Hr. F. Strauss eifrigst unterstützt.

333. H. Tappeiner: Ueber die Sumpfgasgährung im Schlamm der Teiche, Sümpfe und Kloaken.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die Frage, welche Substanz bei dieser Gährung im Schlamm zersetzt wird, muss noch als eine offene bezeichnet werden, denn die bisher veröffentlichten Versuche, welche beweisen sollten, dass diese Substanz Cellulose sei, indem sie zeigten, dass man durch Zusatz von Kloakenschlamm in Wasser suspendirtes Papier vergahren könne, lassen zwei Einwände zu:

1. Es waren, wie es scheint, die bei diesen Versuchen verwandten Materialien (Gefässe, Papier, Wasser u. s. w.) nicht sterilisirt, wenig-

stens ist dieses Umstandes nicht Erwähnung gethan. Der die Cellulosegährung erzeugende Pilz konnte daher in diesem Falle ebensogut an den genannten Gegenständen gehaftet haben wie in dem zugesetzten Schlamm enthalten gewesen sein.

2. Es wird auch für den Fall, dass der Gährungserreger wirklich aus dem Schlamm stammte, durch den Versuch nur bewiesen, dass im Schlamm Organismen enthalten sind, welche Cellulosegährung zu veranlassen vermögen, keineswegs aber bewiesen, dass diese Gährung auch im Schlamm selbst statthat.

Im Schlamm der Kloaken, der sich aus Abfällen des menschlichen und thierischen Lebens sammelt, werden alle möglichen Gährungserreger vorkommen, nur wenige aber die Bedingungen vorfinden, dort Gährung zu erregen. Zumal das Vorkommen von cellulosevergärenden Pilzen im Kloakenschlamm konnte nach meinen Untersuchungen über Celluloseverdauung¹⁾ vorausgesagt werden, da solcher Schlamm wohl immer mit Exkrementen von Pflanzenfressern versetzt ist, diese aber die Organismen, welche die Cellulose im Darne zersetzen, natürlich enthalten müssen.

Es enthält indess auch der Schlamm abgeschlossener Teiche und Sümpfe, die ihrer Lage nach von Thieren nicht betreten und verunreinigt werden konnten, Cellulose vergärende Pilze, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Der hierzu gebrauchte Schlamm wurde mit allen Vorsichtsmaassregeln gegen das Hineingelangen fremder Pilze aufgefangen und in das Laboratorium gebracht. Alles hierzu gebrauchte Material war vorher sterilisirt und gegen Zudrang von Pilzen während des Transportes zur Stelle und zurück geschützt.

Als damit eine mit Baumwolle und mit neutraler einprocentiger Fleischextraktlösung, die zu gleichen Theilen mit Nægeli'scher Salzlösung verdünnt war, gefüllte Flasche inficirt wurde, trat nach einigen Tagen starke Gährung ein, welche lieferte:

C O ₂	}	48.05 pCt.
S H ₂		
H		51.68 »
CH ₄		0.18 »
N		0.62 »

Als hingegen in einprocentige neutrale Fleischextraktlösung ausgesät wurde, war das Gas folgendermaassen zusammengesetzt:

CO ₂	}	81.81 pCt.
SH ₂		
H		4.89 »
CH ₄		13.07 »
N		0.33 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 1001.

Cellulose war in beiden Versuchen verbraucht worden, im letzteren war von 1.8288 g. trockener Baumwolle gelöst worden 1.3146 g.

Der Inhalt beider Flaschen reagirte nach Ablauf der Gärung sauer und es gingen bei der Destillation reichliche Mengen flüchtiger Säuren über. Das erste Destillat roch nach Buttersäure und sein Kalksalz zeigte das Verhalten, wie bei den Cellulosegärungen der obigen Mittheilung. Die späteren Destillate gaben die Reaktionen der Essigsäure.

Diese Versuche beweisen, dass im Schlamme der Teiche und Sümpfe Organismen vorkommen, welche gleiche oder mindestens ganz ähnliche Cellulosegärungen hervorrufen, wie die Organismen im Darne der Pflanzenfresser — ein Resultat, das im übrigen zu erwarten war. Denn diese Organismen können in den Darm der Thiere wohl auch nicht anders als mit den aufgenommenen Pflanzentheilen, an denen sie haften, hineingelangt sein.

Bei diesen Versuchen bin ich auf eine andere Gärung gestossen, die möglicherweise mit der Gärung im Schlamme in naher Beziehung stehen kann.

Es zeigte sich nämlich, dass in einprocentigen neutralisirten Fleischextraktlösungen, die mit etwas Schlamm inficirt worden waren, nach einer Woche eine Gärung eintrat, die in ihrem wochenlangen ruhigen Verlaufe und in der Zusammensetzung der entwickelten Gase eine überraschende Aehnlichkeit mit der Sumpfgasgärung des Schlammes hat.

Die aufgefangenen Gase hatten nämlich die Zusammensetzung:

Ende der ersten Woche der Entwicklung	Dritte Woche der Entwicklung
CO ₂ } 23.95	CO ₂ } 21.43 pCt.
SH ₂ }	SH ₂ }
H 0.43	
CH ₄ 74.75	CH ₄ 77.87 >
N 1.15	N 0.84 >
Verhältniss der CO ₂ : CH ₄ = 1 : 3.1	CO ₂ : CH ₄ = 1 : 3.6

Zum Vergleiche führe ich die Gaszusammensetzung an, welche Popoff¹⁾ erhielt, als er Kloakenschlamm bei 40° gähren liess. Es unterscheiden sich nach ihm die bei Zimmertemperatur und bei 40° aus Schlamm entwickelten Gase nicht principiell. Das Verhältniss von CO₂ : CH₄ macht nur bei höherer Temperatur rascher dieselbe Aenderung durch als bei niederer.

¹⁾ Arch. f. Physiologie X, p. 129.

Drei Wochen nach Anstellen des Versuches:

	I.	II.
CO ₂	31.44	26.24 pCt.
CH ₄	68.56	73.76 »
CO ₂ : CH ₄	= 1 : 2.2	CO ₂ : CH ₄ = 1 : 2.6

Sechste Woche, nachdem Ende der dritten Woche vorübergehend Luft zutreten gelassen wurde.

CO ₂	15.34 pCt.
CH ₄	84.66 »
CO ₂ : CH ₄	1 : 5.5

Der Schlamm, welcher zu meinen Versuchen benutzt wurde, lieferte bei 40° ein ganz ähnlich zusammengesetztes Gas.

Während der zweiten Woche entwickelt:

CO ₂	25.29 pCt.
CH ₄	72.89 »
N	1.78 »
CO ₂ : CH ₄	= 1 : 2.9

Schwefelwasserstoff war im aufgefangenen Gase nicht nachzuweisen. Hingegen ergab die Prüfung der über dem Schlamm gelagerten Gas-schicht nach Oeffnung der Flasche eine deutliche Bräunung des hineingehaltenen Bleipapiers.

In ganz ähnlicher Weise wie Fleischextrakt wird Eiweiss vom Schlamme vergährt.

Aus einer 150 ccm fassenden Flasche, welche mit Nügeli'scher Salzlösung, 1 proc. reinem Pflanzeneiweiss (aus Kürbissamen) und etwas Schlamm beschickt war, entwickelte sich:

Ende der ersten Woche	Ende der zweiten Woche
CO ₂ } 36.46	CO ₂ } 33.23 pCt.
SH ₂ }	SH ₂ }
CH ₄ 63.54	CH ₄ 66.77 »
CO ₂ : CH ₄ = 1 : 1.7	CO ₂ : CH ₄ = 1 : 2.0

Eine gleichgrosse mit Nügeli'scher Salzlösung und etwas Schlamm ohne Eiweiss beschickte Flasche entwickelte keine Spuren von Gas.

Eine in gleicher Weise behandelte, mit Salzlösung, 1.5 g reinem Pepsinfibrinpepton beschickte Flasche aber lieferte innerhalb 4 Wochen circa 153.0 ccm Gas (auf 0° und 1 m Druck reducirt), das in der Mitte der Entwicklung die Zusammensetzung hatte:

CO ₂ } 25.42 pCt.
SH ₂ }
CH ₄ 72.56 »
N 2.36 »

Verhältniss der CO₂: CH₄ = 1 : 2.8.

Das Ergebniss dieser Versuche ist:

1. Im Schlamme kommen Organismen vor, welche nicht bloss Cellulose, sondern auch Eiweiss oder diesem nahestehende Körper, (Peptone und Leim) zu Kohlensäure und Grubengas zu vergähren vermögen.

2. Das Verhältniss, in dem bei der Eiweissgährung die genannten Gase zu einander stehen, entspricht der Zusammensetzung der vom Schlamme entwickelten Gase weit mehr, als dies bei den bis jetzt bekannten Cellulosegährungen der Fall ist.

3. Es genügen kleine Quantitäten von eiweissartigen Körpern, um eine wochenlange Gasentwicklung zu unterhalten. Solche Mengen an Proteïnsubstanzen sind sicherlich auch in den Pflanzenresten oder den Leichen der Wasserthiere, welche die organische Masse des Schlammes bilden, enthalten.

Ob aber nun die Eiweiss-Sumpfgasgährung wirklich im Schlamme der Kloaken und Sümpfe abläuft, ist eine Frage, die erst durch weitere Untersuchungen beantwortet werden kann. Sollte dies in bejahendem Sinne geschehen, so würde die Schlammgährung auch in hygienischer Beziehung unter Umständen Bedeutung erlangen.

Sie würde z. B. erklären, wesshalb der Genuss von Sumpfwasser manchmal den Tod nach sich zieht in so kurzer Zeit, dass an eine Infektion durch Pilze nicht gedacht werden kann.

Es ist nämlich nach den Untersuchungen von Brieger und Andern¹⁾ sehr wahrscheinlich, dass auch bei dieser Eiweissgährung Fäulnissalkaloïde entstehen.

Ich werde mich bei Fortsetzung der Untersuchung dieser Eiweissgährung und der Gährung im Schlamme selbst, um fremdes Arbeitsgebiet nicht zu streifen, in dieser Beziehung vorderhand mit der Constatirung der Bildung toxischer Substanzen begnügen.

334. Karl Galle: Ueber Tetraäthylbenzol und Hexaäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 11. Juli.)

Wiederholt habe ich bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode es für zweckmässig befunden, nicht gasförmiges Aethylchlorid durch ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid zu leiten, sondern dieses Gemenge in Autoclaven mit flüssigem Aethylbromid auf 100° zu erhitzen. Ein

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1186.

solches Verfahren ermöglicht es, eine bestimmte Menge des Alkylhaloids vollständig einwirken zu lassen. So gelang es, durch mehrstündiges Erhitzen von Metaxylol Produkte zu erhalten, die im wesentlichen entweder aus Dimethyläthylbenzol oder Dimethyldiäthylbenzol oder Dimethyltetraäthylbenzol (Siedepunkt ca. 260°) bestanden. Dieselbe Form der Synthese habe ich benutzt zur Bereitung der vorliegenden Kohlenwasserstoffe, wobei Aethylbromid im Ueberschuss angewendet wurde, da schon durch die Dauer des Erhitzens die Aethylierung in den gewünschten Grenzen gehalten werden konnte.

Darstellung. Lange und weite Verbrennungsröhren wurden zum dritten Theil zunächst mit wenig käuflichem Aluminiumchlorid, dann mit Aethylbromid und zuletzt mit Benzol beschickt und circa 9 Stunden im Wasserbade erhitzt unter 3—4 maligem Öffnen und Nachfüllen von Aethylbromid. Die Einwirkung verlangsamte sich erheblich mit zunehmender Aethylierung. Das resultirende, gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch, der Hauptmenge nach Tetraäthylbenzol, verlor seine starke Fluorescenz und den unangenehmen Geruch durch $\frac{1}{4}$ stündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Nach sorgfältigem Fractioniren ging der grösste Theil zwischen 250 und 255° über, die höher siedenden Portionen, die theilweise bereits etwas festes Hexaäthylbenzol abschieden, wurden nochmals 6 Stunden ohne Unterbrechung erhitzt und bestanden dann wesentlich aus Hexaäthylbenzol.

Tetraäthylbenzol, $C_{14}H_{22}$, aus dem sulfonsauren Natrium dargestellt, bildet eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, ist leichter als Wasser und wird bei -20° dickflüssig. Es destillirte constant bei 249° , Benzoesäure siedete unter gleichen Bedingungen bei 248° , demnach ist der genaue Siedepunkt 251° . Die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Molekulargewichte 188.1 und 190.8 berechnet 190.

Monobromtetraäthylbenzol, $C_{14}H_{21}Br$, farblose, bei circa 284° (uncorr.) siedende, schwere Flüssigkeit, durch Bromiren des in Eisessig gelösten reinen Kohlenwasserstoffes erhalten.

Dibromtetraäthylbenzol, $C_{14}H_{20}Br_2$, besteht aus farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 74.5° , leicht löslich in Alkohol, siedet über 330° unter geringer Zersetzung.

Dinitrotetraäthylbenzol, $C_{14}H_{20}(NO_2)_2$. Krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwach citronengelb gefärbten, durchsichtigen, rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 115° .

Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $C_{14}H_{21}SO_3H$. Die oben erwähnte, zwischen 250 und 255° siedende Kohlenwasserstoffportion löste sich in dem doppelten Volum mässig rauchender Schwefelsäure nach ungefähr einstündigem Schütteln und Erwärmen auf 60° bis 80° vollständig auf. Durch vorsichtigen Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volumen

Wasser sonderte sich festwerdende Sulfonsäure ab. Die aus dem Baryumsalze gewonnene Lösung der reinen Säure gestand im Vacuum über Schwefelsäure zu einem seidglänzenden Brei von Blättchen von der Form des Natriumsalzes, langsamer eingedunstet wurden lange, feine, zerfliessliche Nadeln erhalten.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba + 6H_2O$. Krystallisirt sehr gut in farblosen, flachen Prismen. Dargestellt aus der rohen Sulfonsäure; diene wegen seiner Schwerlöslichkeit zur leichten Entfernung der begleitenden Sulfonsäuren.

Natriumsalz, $C_{14}H_{21}SO_3Na + 5H_2O$. Mikroskopische, atlasglänzende, mässig leicht lösliche, zum Theil mit abgestumpften Ecken versehene, quadratische Blättchen. Verwittert bei längerem Liegen an der Luft unter Verlust des Glanzes, schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser.

Kupfersalz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Cu + 8H_2O$. Lichtblau, schön atlasglänzende Blätter, schwerer löslich als das Baryumsalz. Färbt sich beim Erhitzen schon unter 100° grüngelb und wird undurchsichtig, ohne zu schmelzen. An feuchter Luft nimmt es seine blaue Farbe wieder an.

Cadmiumsals, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Cd + 7H_2O$. Das am schwersten lösliche und am ausgezeichnetsten krystallisirende der dargestellten Salze. Bildet grosse, farblose, durchsichtige, sehr flache Prismen von starkem Seidenglanz, der auch beim Erhitzen auf 140° nicht verloren geht.

Sulfamid, $C_{14}H_{21}SO_2NH_2$. Schmelzpunkt $104-105^\circ$. Sehr wenig löslich in Petroleumäther und ammoniakalischem Wasser, sehr leicht in Eisessig und Alkohol. Es hat grosse Neigung, sich zunächst ölig abzuscheiden und krystallisirt dann in glänzenden Schuppen. Aus ziemlich stark verdünntem Weingeist wurde es in kaum gefärbten, grossen, derben, monoklinen Prismen erhalten.

Oxydation des Tetraäthylbenzols. Um eine Tetracarbonsäure des Benzols zu erhalten, wurde reines Tetraäthylbenzol mit der vierfachen Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung (circa 30 Stunden) unter häufigem Schütteln digerirt. Aus dem Filtrate liess sich durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff eine in sehr leicht löslichen, warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirende Säure abscheiden, die bei 239° anfang zu schmelzen, bei circa 250° gänzlich geschmolzen war und nach dem Erstarren wieder bei 239° schmolz. Mit Chlorbaryum bildete sie in der Kälte ganz allmählich einen Niederschlag, setzte aber in der Hitze sofort Prismen ab und gab mit essigsauerm Blei einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Es lag also Prehnitsäure vor. Kann man hieraus nun auch nicht heute schon mit Sicherheit auf die Constitution

des vorliegenden Kohlenwasserstoffes schliessen, so hat es doch einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass den Aethylgruppen die Stellung 1, 2, 3, 5 zukommt, da Baeyer¹⁾ aus der Anhydridbildung der Tetracarbonsäuren des Benzols diese Stellung für die Prehnitsäure vermuthet.

Ausser diesem Tetraäthylbenzol war ein Isomeres entstanden. Wurde die zur Darstellung der Sulfonsäure dienende Fraktion mit überschüssigem Brom u. s. w. behandelt, so schied die ätherische Lösung des bromirten Kohlenwasserstoffes bei sehr langsamer Verdunstung durchsichtige, gut ausgebildete, meistens verzwilligte, rhombische Tafeln ab, die aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkte 110° krystallisirten und deren Bromgehalt für Dibromtetraäthylbenzol stimmte.

Die Anwesenheit eines Isomeren zeigte sich auch bei der Krystallisation des oben beschriebenen sulfonsauren Baryums. Die von diesem schwer löslichen Salze befreite Mutterlauge enthielt noch 2 fast gleich leicht lösliche sulfonsaure Baryumverbindungen, ein in seidenglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, dessen Baryumgehalt genau dem tetraäthylbenzolsulfonsaurem Baryum entsprach, und ein amorphes Salz. Die Isolirung der ersteren Verbindung war in kleiner Menge dadurch möglich, dass das Gemisch beider Salze wiederholt in Wasser aufgenommen wurde, worin das blättrige Salz sich schnell löst, während das amorphe einer längeren Zeit zur Lösung bedarf. Eine leichtere Trennung dieser Sulfonsäuren durch ihre Kupfer-, Cadmium- und Natriumsalze anzufinden, gelang nicht. Der aus dem Gemenge beider Natriumsalze abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete zwischen 223° und 246°, das amorphe Baryumsalz wird also von Triäthylbenzol stammen.

Hexaäthylbenzol, $C_{18}H_{30}$, krystallisirt aus Alkohol ausserordentlich schön in fingerlangen, farblosen, verzweigten, sehr leicht nach der Säule spaltbaren, monoklinen Prismen von schwachem, aromatischem Geruch, die sich sehr leicht in Aether, leicht in heissem, bedeutend weniger in kaltem Alkohol, etwas schwer in Eisessig lösen. Bei 126° schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten eisblumenartig, in grösserer Menge in Prismen erstarrt. Sie siedeten völlig constant bei 292°, corr. 305°. (Diphenylamin, Siedepunkt 310°, destillirte unter gleichen Verhältnissen bei 297°.)

Ein mit diesem Kohlenwasserstoff jedenfalls identischer ist von Albright, Margan und Woolworth²⁾ erwähnt, dessen Schmelzpunkt zu 123° und dessen Siedepunkt zu 286° angegeben wird. Die Darsteller halten ihren Kohlenwasserstoff für Hexaäthylbenzol, stützen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 344.

²⁾ Compt. rend. 86, 887.

sich jedoch nur auf die Elementaranalyse. Die mit dem hier beschriebenen Aethylbenzol ausgeführten Dampfdichtebestimmungen (nach V. Meyer unter Anwendung von Stickstoff) ergaben die Molekulargewichte 244.3; 240.3; 241.7, lassen also keinen Zweifel, dass Hexaäthylbenzol vorliegt.

Hexaäthylbenzol löst sich in warmer, rauchender Schwefelsäure glatt auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen gänzlich unverändert zum Theil wieder aus, völlig erst nach Wasserzusatz. Rauchende Salpetersäure wirkt zerstörend auf dasselbe ein. Verwendet man ein Gemisch aus 1 Molekül rauchender Salpetersäure und 3 Volumina concentrirter Schwefelsäure, so erhält man einen aus Weingeist gut in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 142° krystallisirenden Körper von schwachem Moschusgeruch, der beim Erwärmen stark hervortritt. Sein Stickstoffgehalt entspricht dem Dinitrotetraäthylbenzol, es scheint also eine Abspaltung zweier Aethylgruppen eingetreten zu sein. In ähnlicher Weise entsteht durch 24stündiges Einwirken von Brom auf ein inniges, trocknes Gemenge von Hexaäthylbenzol und Jod ein aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 89° bis 91° , dessen Bromgehalt für Dibromtetraäthylbenzol stimmt. Erhitzt man Hexaäthylbenzol weiter mit Aluminiumchlorid und Aethylbromid, so tritt unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff eine tiefgehende Zersetzung ein.

Bei der Untersuchung der zwischen dem Tetraäthylbenzol und dem Hexaäthylbenzol siedenden Antheile machte sich nach längerem Fraktioniren eine Anhäufung zwischen 270° und 275° bemerkbar. Diese Portion, sowie die höher und niedriger siedenden lösten sich in schwach rauchender, warmer Schwefelsäure nach längerem Schütteln gänzlich auf, aber es zeigte sich beim Sättigen mit Baryt nichts von einem pentaäthylbenzolsulfonsauren Baryum, sondern stets wurden neben Hexaäthylbenzol nur die bekannten Baryumverbindungen erhalten. Entweder also ist Pentaäthylbenzol gar nicht entstanden, oder es wird durch Schwefelsäure zersetzt. Ein Analogon für letztere Annahme liegt in dem Pentamethylbenzol vor, wie neuere Untersuchungen des Hrn. Prof. Jacobsen ergeben haben. Das, was sich durch starke Abkühlung aus den höchsten Fraktionen der Kohlenwasserstoffe abschied, war immer nur Hexaäthylbenzol ohne Beimengung eines festen Pentaderivates.

335. Th. Chandelon: Ueber die durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol gebildeten Chlorphenole.

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

Alkalische Hypochlorite reagiren auf Phenol unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten. Beim Studium dieser Reaktion vermochte ich bei Anwendung titrirter Lösungen zu constatiren, dass sich der Process langsam bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und zum Stillstand kommt, sobald alles Phenol in Trichlorphenol umgesetzt ist¹⁾; das letztere ist mit dem identisch, welches man durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erhält.

Die Theorie sieht die Existenz mehrerer isomerer Chlorphenole voraus; auch kennt man thatsächlich heut zu Tage eine gewisse Anzahl derselben und war es demnach interessant zu bestimmen, an welchen Stellen das Chlor des Hypochlorits in das Phenolmolekül eingreifen würde. Begreiflicher Weise genügt es, um das Mono-, Di- oder Trichlorderivat zu erhalten, eine wässrige Phenollösung mit titrirter Lösung von Natriumhypochlorit zu mischen, und zwar in solchen Verhältnissen, dass das aktive Chlor des letzteren geradezu genügt, um das Phenol völlig in sein Mono-, Di- oder Trichlorsubstitut zu verwandeln.

Wird diese Mischung sich selbst überlassen, so hört schliesslich ihre Fähigkeit auf, mit Jodkalium befeuchtetes Stärkepapier zu bläuen; die Reaktion ist dann beendet und man braucht nur noch mit Salzsäure zu neutralisiren, wodurch das Produkt der Einwirkung sofort gefällt wird. Zu einem guten Gelingen der Operation muss man die Anwendung zu concentrirter Lösungen vermeiden, sonst bräunt sich das Gemisch, ja schwärzt sich sogar unter Bildung harziger Stoffe. Ich umgehe diesen Uebelstand dadurch, dass ich mich einer 3 procentigen Phenollösung und einer Hypochloritlösung bediene, von welcher jeder Cubikcentimeter 4.5–5 ccm Penno t'scher chlorometrischer Lösung entspricht. Ausserdem habe ich bemerkt, dass die Reaktion um so schöner verlief, je alkalischer die Lösung des Hypochlorits gehalten wurde.

Monochlorphenol.

Beim Neutralisiren der nach bestimmten Mengenverhältniss vorgenommenen Mischung von Phenol und Hypochlorit durch Salzsäure sieht man die Flüssigkeit sich alsbald trüben und ein gelbes bis gelbbraunes Oel scheidet sich aus. Durch fraktionirte Destillation kann

¹⁾ Bullet. soc. chimique T. XXXVIII 1892, p. 116.

man aus diesem Produkt in ziemlich erheblichen Mengen eine farblose Flüssigkeit isoliren, welche mit starkem Brechungsvermögen und hohem spec. Gewicht begabt einen starken, für alle Chlorphenole charakteristischen Geruch besitzt; in Wasser wenig, ist es sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; es siedet bei 176—177° C. Die Analysen ergaben:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₆ H ₄ OHCl
Cl	27.48	27.34	27.39	27.602 pCt.

Mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, giebt das Chlorphenol ein Gemenge von Brenzcatechin und Resorein. Beide Körper sind aus der geschmolzenen Masse nach der von Fittig und Meyer¹⁾ in analogem Falle angewendeten Methode isolirt worden.

Da diese Reaction zur Bestimmung der Constitution des Chlorphenols keinen Werth besass, digerirte ich Monochlorphenolnatrium längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler, doch blieb dasselbe hierbei unangegriffen. Hierauf behandelte ich Monochlorphenolnatrium in zugeschmolzener Röhre mit Ameisensäurem Natrium, in der Hoffnung, das Chloratom durch die Carboxylgruppe zu ersetzen nach der Gleichung:



Aber auch jetzt war das Resultat erfolglos; die geschmolzene Masse bestand zum grössten Theil aus unangegriffenem Chlorphenol und aus harzigen Stoffen, aus denen ich in sehr kleiner Menge eine gelbe, durch Alkalien sich röthende Substanz auszuziehen vermochte, welche ich für Rosolsäure hielt.

Weil ich auf diese Weise die Stellung des Chloratoms nicht ermitteln konnte, griff ich endlich zur concentrirten Salpetersäure und fügte zu dem Zwecke diese dem Chlorphenol Tropfen für Tropfen zu; nach 24stündiger Berührung verdünnt man die Masse mit Wasser, neutralisirt durch Zusatz von Baryumcarbonat im Ueberschuss, erhitzt einige Augenblicke zum Sieden und erhält nunmehr nach der Filtration eine rothgefärbte Lösung, welche beim Erkalten gelbe Nadeln fallen lässt. Man reinigt diese durch nochmalige Umkrystallisation, löst von Neuem in Wasser und versetzt mit Salzsäure, wodurch das Nitroderivat aus der Lösung gefällt wird. Man filtrirt, wäscht das Produkt auf dem Filter und trocknet es über Schwefelsäure; löst man es jetzt in warmem Chloroform und verdunstet dies, so scheidet es sich in gelben Prismen ab, welche gewöhnlich zu kleinen, strahligen Aggregaten vereinigt sind.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 363.

Nach wiederholter Umkrystallisation aus Chloroform schmilzt das Nitroderivat bei 110—111° C. und ergab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Cl(NO_2)_2OH$
	I.	II.	
Cl	16.205	16.231	16.224 pCt.
N	12.746	12.763	13.852 „

Sein physikalischer Zustand, sein Siedepunkt und die Ueberführbarkeit in bei 110—111° schmelzendes Dinitrochlorphenol erweisen das Chlorphenol als identisch mit dem von Faust und Müller¹⁾ erhaltenen, welches durch die Arbeiten von Petersen als ein Derivat²⁾ der Orthoreihe gekennzeichnet wurde.

Nachdem der Nachweis geliefert war, dass durch die Einwirkung der Hypochlorite auf Phenol sich Orthophenol bildet, musste man sich fragen, ob sich nicht zu gleicher Zeit das eine oder das andere seiner beiden Isomeren erzeugte. Um dies zu bestimmen, wurde der Rückstand vom Rohchlorphenol von Neuem der fraktionirten Destillation unterworfen. Selbst wenn dies indessen sehr oft wiederholt und hierbei die grösstmögliche Sorgfalt verwendet wurde, so gelang es mir doch niemals, auch nur einige Tropfen eines Produktes zu erhalten, welches bei constanter Temperatur übergang.

Nimmt man nun an, dass die vorliegende Flüssigkeit ein Gemenge von isomeren Monochlorphenolen vorstellte, so müsste die Chlorbestimmung desselben zu der Formel $C_6H_4Cl.OH$ entsprechende Werthe ergeben. In Wirklichkeit ergab aber die Bestimmung einer Probe, welche, ohne dass das Quecksilber im Thermometer stille stand, bei 213—220° siedete, 35.28 pCt. Chlor.

Dieser sehr hohe Chlorgehalt lässt die fragliche Flüssigkeit als ein Gemisch von Mono- und Dichlorphenolen erscheinen.

Dichlorphenol.

Die Mischung von Phenol und Hypochlorit nach entsprechenden Verhältnissen vorgenommen, giebt auf Zusatz von Salzsäure einen Absatz von prismatischen Krystallen, welche von einer gelblichen öligen Flüssigkeit durchtränkt sind.

Man unterwirft das Gemenge nunmehr der Destillation und erhält so eine schwere farblose Flüssigkeit. Setzt man sie einer Temperatur von —15° C. aus, so scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche bei Zimmertemperatur nicht völlig wieder schmilzt; doch erhält man dann weisse Krystalle, welche in einer ungefärbten Flüssigkeit schwimmen. Letztere besteht vorzugsweise aus Orthochlorphenol. Die Krystalle

¹⁾ Diese Berichte V, 777; VI, 132.

²⁾ Diese Berichte VI, 370.

wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und von Neuem der fraktionirten Destillation unterworfen, wodurch die Scheidung zweier Flüssigkeiten gelingt, von welchen die eine bei 209—211° C. und die andere bei 217—219° C. übergeht. Beide geben, einer Kälte von 0° C. ausgesetzt, eine krystallinische Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr schmilzt.

Dichlorphenol mit dem Siedepunkt von 209—211° C. bildet weisse Nadeln, welche, beinahe unlöslich in Wasser, sich in Alkohol, Aether, Chloroform lösen; es schmilzt bei 41—42° C.

Es gab bei der Analyse:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3Cl_2OH$
	I.	II.	III.	
Cl	43.39	43.42	43.46	43.528 pCt.

Erhitzt man das Dichlorphenol auf eine seinem Siedepunkte nahe liegende Temperatur, so wird es dann erst bei 0° C. wieder fest, sein Schmelzpunkt bleibt aber dabei unverändert.

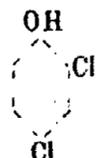
Bei 24stündiger Einwirkung der Salpetersäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verwandelt es sich in ein Nitroderivat, welches man auf die obigen Prozesse entsprechende Weise abtrennt.

Wird dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, so erhält man es in Form von Schuppen oder Prismen, welche eine gelblichweisse Farbe besitzen; sie schmolzen bei 120° C. und lieferten bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Cl_2(NO_2)OH$
	I.	II.	
Cl	33.90	—	34.100 pCt.
N	6.84	6.81	6.753 "

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass dieses Dichlorphenol mit dem von Fischer identisch ist, welches bei 43° C. schmilzt, bei 209—210° C. siedet und ein bei 121—122° C. schmelzendes Nitroderivat giebt ¹⁾.

Petersen nimmt an, dass in diesem Dichlorphenol sich die beiden Chloratome in der Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe befinden ²⁾:



Das Dichlorphenol mit dem Siedepunkt 217—219° C. bildet weisse, in Wasser beinahe unlösliche Nadeln, welche sich aber in

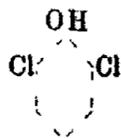
¹⁾ Bulletin de la soc. chim. T. XI, 1869, p. 71; — siehe auch Faust, diese Berichte VI, 132.

²⁾ Diese Berichte VI, 370.

Alkohol, Aether und Chloroform lösen; sie schmelzen bei 63° C. Bezüglich des Phänomens der Ueberschmelzung verhält es sich völlig wie das vorhergehend beschriebene Dichlorphenol. Bei der Analyse ergab sich:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₃ Cl ₂ OH
	I.	II.	
Cl	43.38	43.44	43.528 pCt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das vorliegende Dichlorphenol habe ich nicht studirt; die geringe mir zu Gebote stehende Menge hätte nur ein ungenügendes Resultat ergeben können. Gleichwohl genügen Schmelz- und Siedepunkt vollständig, um seine Identität mit dem Dichlorphenol von Seifart annehmbar zu machen. Dieses schmilzt nach ihm bei 65° C. und destillirt bei 218° C.¹⁾ Die beiden Chloratome nehmen darin die Orthostellung zur Hydroxylgruppe ein. (Petersen²⁾.)



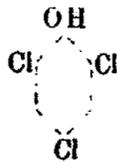
Trichlorphenol.

Früher habe ich mich schon mit diesem Körper beschäftigt³⁾ und gezeigt, dass er mit der durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erzeugten Substanz identisch ist. Wenn ich heute noch einmal auf dasselbe zurückkomme, so geschieht es nur, um hervorzuheben, dass seine Strukturformel aus dem Vorhergehenden ersichtlich wird.

Thatsächlich führt das Hypochlorit zuerst ein Chloratom in das Phenol ein und erzeugt das Orthochlorphenol. Es ist dies das einzige Monochlorphenol, welches ich zu erhalten vermochte.

Die Reaktion schreitet dann weiter fort und ein neues Chloratom tritt in das Molekül ein, welches bald, und zwar hauptsächlich, die Parastellung, bald die Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt; so entstehen *o*, *p*-Dichlorphenol und *o*, *o*-Dichlorphenol.

Schliesslich kommt die Reaktion unter Bildung von Trichlorphenol zu Ende, welches augenscheinlich *o*-*o*-*p*-Trichlorphenol ist und welchem demnach folgende Strukturformel zukommt:



Lüttich, Juli 1883.

¹⁾ Faust, loc. cit. — Bull. soc. chim. T. XIII, p. 61.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit.

336. J. Forster: Ueber die Anwendbarkeit der Borsäure zur
Conservirung von Speisen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

In meinem Buche über »Ernährung und Nahrungsmittel«¹⁾ habe ich auf Seite 190 ff. die Hauptpunkte auseinandergesetzt, auf welche es bei der Beurtheilung der Conserven in hygienischem Sinne meines Erachtens ankommt. Dasselbst habe ich auch darauf aufmerksam gemacht, dass die Anwendbarkeit der sogenannten antiseptischen Substanzen zur Conservirung von Speisen und Getränken nicht allein davon abhängt, in wie weit dieselben vom Menschen in den Körper aufgenommen werden können, ohne dass deutlich wahrnehmbare Wirkungen, die den Arzneimitteldosen derselben ähnlich wären, durch sie hervorgerufen würden, sondern dass hierbei noch Weiteres berücksichtigt werden müsse. Es könnte nämlich der Verbrauch der genannten Stoffe als Zusatz zu Nahrungsmitteln möglicher Weise auch eine Beschränkung erleiden, wenn die durch Conservesalze u. s. w. haltbar gemachten Speisen im menschlichen Darne unter dem Einflusse der ersteren anders ausgenützt würden als die gewöhnlichen, nicht conservirten Speisen. Bekanntlich werden die für den menschlichen Körper verwendbaren Stoffe, die in den Nahrungsmitteln enthalten sind, in dem Darmkanale aus verschiedenen Gerichten und unter wechselnden Bedingungen ungleich verdaut und resorbirt: die »Ausnutzung« einer Speise während der Verdauung hängt von einer Reihe von Verhältnissen ab²⁾, die in der Substanz selbst oder in dem — diese geniessenden Menschen liegen. Je besser im Allgemeinen eine Speise ausgenutzt wird, desto weniger finden sich sodann unveränderte Antheile der durch den Mund aufgenommenen Stoffe in den Darm-entleerungen; je weniger gut die Ausnutzung ist, desto mehr feste Substanzen, beziehungsweise Verdauungsrückstände werden in den Fäces ausgeschieden. In der Bestimmung und Analyse der Fäces besitzt man daher, wie namentlich Voit gezeigt hat, das Mittel, die Ausnutzbarkeit der Nahrungsmittel unter verschiedenen Umständen zu messen.

Man ist nun so im Stande, auch die Wirkung der Conservemittel auf die Funktion der Verdauungsorgane näher zu verfolgen. Allein bis jetzt liegen keine quantitativen Untersuchungen vor, welche in dieser Beziehung ein Urtheil über die Wirkungsweise und damit die Anwendbarkeit der antiseptischen Stoffe als Zusatz zu den Speisen

¹⁾ I. Bd. des »Handbuches der Hygiene«, herausgegeben von Pettenkofer und Ziemssen. Leipzig, 1882.

²⁾ a. a. O., S. 98 ff.

erlaubten; die bekannten Untersuchungen von Southby, Kolbe, Blas, C. Virchow u. A. über die Salicylsäure, und von Le Bon, Cyon u. s. w. über die Borsäure kommen hierbei insofern nicht in Betracht, als sie nur qualitativ oder blos an Thieren ausgeführt sind. Ich beauftragte daher einen meiner Schüler, Hrn. G. H. Schlenker aus Surakarta, Stabsarzt in der Niederländisch-Indischen Armee, über die vorliegende Frage in meinem Laboratorium einige Versuche an sich anzustellen.

Die Aufgabe war, während der Zufuhr einer in Menge und Zusammensetzung genau bekannten Nahrung die Verdauungsrückstände (Fäces) genau zu sammeln und sodann zu prüfen, ob bei gleichbleibender Speiseaufnahme, aber bei einem Zusatze eines der gebräuchlichen antiseptischen Conservemittels die Dickdarmentleerungen quantitativ und qualitativ eine Veränderung erfahren. Die Art und die Details der Experimente, die angestellt werden mussten, die Gründe für die Auswahl des zu prüfenden Conservemittels und die zu verbrauchende Quantität desselben, die Untersuchungsmethoden u. s. w. mit der genaueren Darlegung der erhaltenen Resultate sollen seinerzeit in dem von Fr. Hofmann, M. v. Pettenkofer und mir herausgegebenen »Archiv für Hygiene« veröffentlicht werden. Hier genüge die Mittheilung, dass wir in zwei Versuchsreihen den Einfluss der Borsäure, wenn sie in kleinen Dosen den täglichen Speisen zugesetzt wird, auf eine sogenannte gemischte Kost und auf eine Tagesnahrung, die ausschliesslich aus Milch und Eiern bestand, in der genannten Richtung festzustellen suchten. Die Versuchsanordnung war kurz so, dass in der ersten Reihe dreimal drei Tage hindurch eine Nahrung verzehrt wurde, in welcher in Form von Milch, Brod, Fleisch, Gemüse u. s. w. täglich enthalten war:

475.7 g Trockensubstanz,
17.33 g Stickstoff,
140.4 g Fett.

Am Tage vor der vom 25. Oktober bis 5. November 1882 dauernden Versuchsreihe, sodann jedesmal nach Verlauf von drei Tagen, also am 4. und 8. Tage, und endlich an dem der ganzen Reihe folgenden Tage wurden ausschliesslich Milch und Eier ohne irgend welche andere Speisen gegessen. Bei der letzten Diät werden bekanntlich vom normal Erwachsenen bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln gelblich gefärbte, consistente Fäces gebildet, die den bekannten Darmentleerungen von Säuglingen ähnlich sind. Zwischen diesen »Milchfäces« nun eingeschlossen, werden bei der obigen Vertheilung des Speiseverbrauches die auf die genannte gemischte Kost treffenden Verdauungsrückstände von drei Tagen allmählich entleert, und können letztere von den ersteren im frischen Zustande bis auf einige Zehntel Grammen leicht und sicher abgetrennt und zur Untersuchung verwendet

werden. In der zweiten dreitägigen Periode der ganzen Reihe wurden den Speisen täglich 3 g reiner Borsäure zugesetzt, während die in der 1. und 3. Periode verzehrten Nahrungsmittel frei von der Säure blieben.

In der zweiten Periode wurden in 4 immer mehrere Wochen auseinanderliegenden Versuchen innerhalb je zwei Tagen in Form von $2\frac{1}{4}$ L Milch und 12 Eiern verzehrt (in Grammen):

	Trockensubstanz	Stickstoff
1. 8—9. December 1882:	432.2	25.65
2. 30—31. » » :	421.9	25.24
3. 10—11. Januar 1883:	433.4	26.08
4. 28—29. » » :	427.3	25.88

Am 8. und 9. Dezember wurden der Milch und den Eiern im Ganzen 3 g, am 10. und 11. Januar im Ganzen 1 g Borsäure zugesetzt; im 2. und 4. Versuche dagegen wurde keine Borsäure verbraucht.

Die auf die Nahrung der 3 dreitägigen und der 4 zweitägigen Versuche treffende Fäcesausscheidung betrug nun (in Grammen):

	Frische Substanz	Trocken-Substanz	Stickstoff
I. Reihe (mit je dreitägigen Perioden):			
1. Periode	293.8	59.0	3.47
2. » (mit täglich 3 g Borsäure) .	386.1	70.4	4.14
3. »	362.3	67.7	3.90
II. Reihe (mit je zweitägigen Perioden):			
1. Periode (mit täglich 1.5 g Borsäure) .	—	26.89	1.07
2. »	—	22.08	0.78
3. » (mit täglich 0.5 g Borsäure) .	—	25.29	1.04
4. »	—	19.72	0.77

Setzt man die durch den Mund aufgenommene Menge von Trockensubstanz, sowie den in den verzehrten Speisen enthaltenen Stickstoff gleich hundert, so erhält man die vergleichbare procentische Ausnutzung, d. h. es würden dann in den 7 Versuchen mit den Fäces wieder ausgeschieden:

	Trocken-Substanz	Stickstoff
I. Reihe: 1. Periode, ohne Borsäure	12.4	20.0 pCt.
2. » mit »	14.8	23.9 »
3. » ohne »	14.2	22.5 »
II. Reihe: 1. Versuch, mit Borsäure	6.2	4.2 pCt.
2. » ohne »	5.2	3.1 »
3. » mit »	5.8	4.0 »
4. » ohne »	4.6	3.0 »

Nach beiden Versuchsreihen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Aufnahme von Borsäure als Zusatz zu den Speisen, und zwar in Dosen, von denen allgemeine oder pharmakodynamische Wirkungen auf den Menschen noch nicht hervorgerufen werden, einen Einfluss auf die menschlichen Verdauungsorgane ausübt. Dieser Einfluss äussert sich zunächst darin, dass die Ausscheidung der Fäces, speziell der Trockensubstanz und des Stickstoffs in denselben, wenn auch nur wenig, aber deutlich nachweisbar vermehrt wird. Bemerkenswerth ist, dass die Wirkung der Borsäure auf die Darmentleerungen bereits bei einem Verbrauche von nur 0.5 g im Tage deutlich erkannt werden kann, dass sie proportional der aufgenommenen Quantität der Säure ist, und endlich, dass sie sich noch auf einige Zeit nach der Unterbrechung der Borsäurezufuhr hin erstreckt.

Von Bedeutung ist dabei noch, dass der Einfluss der Borsäureaufnahme nicht allein bei der aus Vegetabilien und thierischen Substanzen gemischten Kost, welche an sich bereits relativ viel unverdauliche Bestandtheile enthält, wahrgenommen werden kann, sondern auch bei dem Genusse von Milch und Eiern, die nach den verschiedensten Erfahrungen bis auf einige wenige, den Verdauungssäften nicht zugängliche Stoffe im menschlichen Darne verdaut und resorbirt werden.

Die Frage ist natürlich, worauf diese Wirkung des Borsäuregenusses beruht. Auf der einen Seite ist zu denken, dass unter dem Einflusse der in den Darmkanal eingebrachten Borsäure eine gesteigerte Absonderung der Verdauungssäfte stattfindet und dass sonach in unseren Versuchen die Trockensubstanz in den Fäces durch die normalen Rückstände der etwas reichlicher gelieferten Darmsäfte vermehrt worden wäre. Andererseits aber wäre es möglich, dass von den verzehrten Speisebestandtheilen, speziell von den eigentlichen Nahrungstoffen, wenn sie borsäurehaltig sind, weniger im Darne resorbirt wurden, oder dass sich diesen auf ihrem Wege durch den Darmkanal feste Stoffe, z. B. Epithelien, von der Darmschleimhaut oder dergleichen in reichlicher Menge beimischen als normal, und so die Menge der Fäces erhöhten. Die ersterwähnte Wirkung könnte als eine günstige angesehen werden; in den beiden letzten Fällen aber, bei verminderter Resorption oder bei vermehrter Abstossung zelliger Elemente von der Schleimhaut des Verdauungskanales, wäre ohne Zweifel ein nachtheiliger Einfluss gegeben, der bei öfters wiederholtem oder ausdauerndem Gebrauche der Säure allmählich üble Folgen haben müsste.

Eine genauere Untersuchung der Bestandtheile, welche die Fäces zusammensetzen, ist geeignet, die hier auftauchenden Fragen zu lösen. Aus mehreren Gründen haben wir jedoch bis jetzt mit der quantitativen Bestimmung der die Fäces bildenden Substanzen noch nicht völlig fertig werden können. Es scheint nach den bisher gefundenen

Zahlen der procentische Gehalt der »Borsäurefäces« an Wasser, Stickstoff, Asche, sowie an Neutralfetten und freien Fettsäuren sich kaum oder nur wenig von den normalen Fäces bei gleicher Nahrungszufuhr zu unterscheiden. Dagegen ist die Menge des Extraktes, das mit säurehaltigem Alkohol aus den »Borsäuremilchfäces« erhalten wird und welches die stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte der Verdauungssäfte (Galle) und ursprünglich gebundene Fettsäuren enthält, entschieden grösser als das gleiche Extrakt der gewöhnlichen »Milchfäces«; zu gleicher Zeit ist aber auch die Quantität der stickstoffhaltigen Stoffe, welche in den verschiedenen Extraktionsmitteln unlöslich sind (eiweissartige Substanzen) in den gewöhnlichen Milchfäces zwar wenig, aber deutlich und constant geringer als in den Fäces, welche bei Zufuhr von Milch und Eiern mit Borsäure erhalten wurden. Es ist kaum zu zweifeln, dass die noch nicht ganz vollendete Analyse der Darmentleerungen, die von der gemischten Kost stammen, das gleiche — beziehungsweise bei den grösseren absoluten Mengen ein noch schärferes — Resultat geben als die Untersuchung der Milchfäces.

Nach dem Voranstehenden würde sonach die Aufnahme von Borsäure mit den Speisen einerseits zu einer vermehrten Galleabsonderung, andererseits aber, was besonders wichtig ist, zu einer vermehrten Entleerung von eiweissartigen Substanzen, die wohl zum grössten Theile von den aufgenommenen Speisen stammen, aus dem Darmkanale führen. Diese letztere Wirkung auf den menschlichen Darm muss jedenfalls als eine nicht zweckmässige bezeichnet werden.

Sollten die weiteren Analysen in der That, wie erwartet werden darf, dasselbe Resultat ergeben, so würde die Borsäure, wie das auch von manchen Seiten, besonders von Le Bon angegeben wird, sich nicht in dem Grade zur Conservirung von Speisen eignen als man meist anzunehmen geneigt ist. Insbesondere aber müsste man mit dem Zusatze der Säure zu Milch, welche zur Ernährung von Kindern und namentlich von Säuglingen verwendet wird, vorsichtig sein.

Man könnte noch den Einwand erheben, dass die Erfahrungen an einem einzigen Individuum nicht auf andere übertragen und somit verallgemeinert werden dürfen. Es hat sich aber bisher bei den sogenannten Ausnutzungsversuchen, wie sie in neuerer Zeit vielfach auch in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, gezeigt, dass verschiedene Menschen, an verschiedenen Orten, im normalen Zustande merkwürdig gleichmässig sich in Allem verhalten, was die Ausnutzung bestimmter Speisen verlangt. Allein, auch abgesehen hiervon: was an einem einzigen Individuum geschieht, das ist bei anderen ebenso gut möglich, und die Erfahrung, dass unter einer bestimmten Lebens- oder Nährweise die Gesundheit eines normalen Menschen leidet, berechtigt zu der Annahme, dass jene im Allgemeinen nachtheilig sei,

und daher zu dem Rathe, sie und ihre möglichen Folgen zu vermeiden.

Für die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung der Lebensmittel beschäftigen, dürfte auf Grund des vorstehenden Berichtes die Aufgabe erwachsen, eine einfache und rasch auszuführende Methode des Nachweises und besonders der quantitativen Bestimmung der Borsäure in den Speisen und Getränken aufzufinden.

Amsterdam, im Juli 1883.

337. Ad. Claus und G. Hemmann: Zur Kenntniss der Azophtalsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

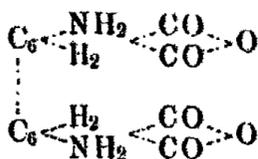
Wird Azophtalsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, oder besser mit concentrirter Zinnchlorürlösung gekocht, so erfolgt eine charakteristische Veränderung des goldgelben Pulvers, indem sich dasselbe, meist ganz plötzlich, in eine viel voluminösere, hellschwefelgelbe, lockere Masse verwandelt. — Von der Lösung ist keine Spur einer organischen Substanz aufgenommen, und nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen stellt das erhaltene Reduktionsprodukt ein leichtes, hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., wie in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von Alkalien mit bräunlicher Farbe gelöst wird.

Die neue Verbindung enthält kein Zinn und ist den Analysen nach das Anhydrid der Benzidintetracarbonsäure, welches in der salzsauren Lösung durch Umlagerung der isomeren Hydrazoverbindung entstanden ist. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali wird das Anhydrid in ein schön krystallisirendes, 2 Atome Kalium enthaltendes, Kalisalz übergeführt, aus welchem durch verdünnte Säure wieder das Anhydrid, mit der direkt erhaltenen Verbindung in allen Eigenschaften auf das Genaueste übereinstimmend, abgeschieden wird. Für die Analysen wurde das aus dem reinen krystallisirten Kalisalz abgeschiedene Anhydrid verwendet: Dasselbe schmilzt erst über 360° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure ein gelblich weisses, aus sehr zarten, biegsamen, glänzenden Nadelchen bestehendes Sublimat ausgiebt. — Das aus dem Kalisalz ausgefällte Anhydrid verliert, wenn lufttrocken, beim Erhitzen

auf 120° C. nichts an Gewicht: Das so hergestellte Präparat liess bei den Analysen folgende Zahlen finden:

	I.	II.
C	59.29	59.32 pCt.
H	2.89	2.70 »
N	8.85	— »

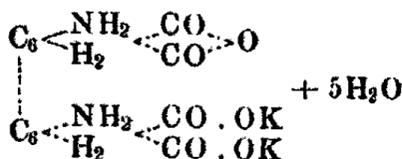
Für die Formel



berechnen sich:

C	59.25 pCt.
H	2.46 »
N	8.64 »

Das saure Kalisalz



durch Kochen einer Lösung von Kaliumcarbonat mit dem Anhydrid bis zu neutraler Reaktion dargestellt, krystallisiert in grossen säulenförmigen, bernsteingelben Krystallen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern und bei 110° C. ihr Krystallwasser vollkommen abgeben: Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch. — Gefunden wurden aus den Krystallen 18.39 pCt. Wasser, und aus dem entwässerten Salz 18.42 pCt. Kalium, während nach der Berechnung 17.88 pCt. Wasser und 18.70 pCt. Kalium verlangt werden.

Das saure Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$, haben wir bis jetzt nicht in deutlichen Krystallen erhalten können, es scheidet sich aus concentrirten Lösungen in grauen, schwammartigen Aggregaten, die aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen, ab. Nach dem Trocknen dieser voluminösen Massen, mit denen eine Krystallwasserbestimmung auszuführen nicht möglich ist, bildet das wasserfreie Salz ein schwach graues Pulver, welches sich, wie alle löslichen Salze der Benzidintetracarbonsäure, in Wasser mit brauner Farbe löst. Die Analysen liessen 11.727 und 11.83 pCt. Natrium finden, während die obige Formel 11.94 pCt. Natrium erfordert.

Aus den Lösungen dieser Alkalisalze fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber das entsprechende

Saure Silbersalz von der Formel $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ als feines hellgelbes Pulver, das sich unter der Einwirkung des Lichtes, sowie

beim Erhitzen in feuchtem Zustand schnell zersetzt. Die Analysen des vorsichtig getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

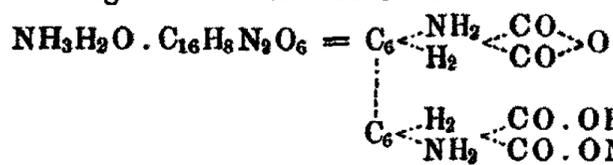
	Berechnet	Gefunden
C	34.65	34.23 pCt.
H	1.44	1.44 »
N	5.03	5.37 »
Ag	38.98	38.31 »

Wird das trockne Silbersalz erhitzt, so entsteht in ganz ähnlicher Weise, wie beim Erhitzen des Säureanhydrids, ein gelblich weisses, krystallinisches, lockeres Sublimat, das nur einen etwas höheren Schmelzpunkt, als das durch Sublimation des Anhydrids erhaltene, unten näher beschriebene, Präparat zeigt.

Das saure Bleisalz, $\text{PbC}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$, ebenfalls durch doppelte Umsetzung der oben erwähnten Alkalisalze dargestellt, ist ein nach dem Trocknen schwefelgelbes, amorphes Pulver: Bei der Analyse wurden 35.48 pCt. Blei gefunden, während sich für obige Formel 35.96 pCt. Blei berechnen.

Ausser diesen zweibasischen Salzen scheinen auch noch die wirklich neutralen, vierbasischen Salze der Benzidintetracarbonsäure zu existiren; allein es ist uns nicht gelungen, eines derselben mit alkalischer Basis zu isoliren, nur ein Silbersalz von der Formel $\text{Ag}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ haben wir erhalten als eine Lösung des Anhydrids in überschüssigem Ammoniak, die so lange stehen geblieben war, bis sie den Geruch von Ammoniak nicht mehr erkennen liess, mit Silberalpeter gefällt wurde: Dieses Silbersalz, welches dem oben beschriebenen Salz mit 2 Atomen Silber äusserlich vollkommen ähnlich ist, liess bei der Analyse 54.25 pCt. Silber finden, während die Formel $\text{Ag}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ 54.70 pCt. Silber verlangt.

Dampft man die Lösung des Anhydrids in wässrigem Ammoniak ein, so entweicht das Ammoniak, und es fängt nach einiger Zeit Anhydrid an, sich in Flocken aus der Lösung abzuscheiden; löst man diese Ausscheidung durch Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Ammoniaklösung auf und dampft die Lösung nicht weiter ein, so krystallisirt in schönen durchsichtigen, prismatischen Krystallen von gelber Farbe ein Ammoniaksalz heraus, welches den zuerst beschriebenen zweibasischen Salzen nicht entspricht, sondern nahezu die Zusammensetzung eines einbasischen Salzes

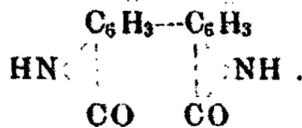


hat. Für diese Formel berechnen sich 4.75 pCt. NH_3 , und gefunden wurden (durch Bestimmung als Platinsalmiak) 5.1 pCt. NH_3 , für das

Salz mit 2NH_3 dagegen werden verlangt 9.04 pCt. NH_3 . — Ein anderes Ammoniaksalz haben wir in fester Form nicht isoliren können.

Das beim Erhitzen des Anhydrids auf höhere Temperatur entstehende Sublimat bildet, wie schon gesagt, kleine, zarte, hellgelbe Krystallnadelchen, die durch Umkrystallisiren aus Aether oder absolutem Alkohol gereinigt werden können, und bei 283°C . (uncorr.) schmelzen. Die Entstehung dieser Verbindung ist jedoch keine glatte: Vielmehr verkohlt beim Erhitzen immer ein beträchtlicher Theil des Anhydrids, so dass die Ausbeute an Sublimat keine sehr reichliche ist.

Die Analysen führen zu der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, so dass man die Verbindung als ein Anhydrimid einer Benzidindicarbonsäure etwa der folgenden Struktur auffassen kann:



	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.18	71.11	71.47 pCt.
H	3.39	3.63	3.87 »
N	11.86	11.77	12.09 »

Die Analyse I. ist mit einem aus Alkohol umkrystallisirten, die Analyse II. mit einem, nicht weiter gereinigten, direkt durch Sublimation erhaltenen, Präparat ausgeführt.

Durch Erhitzen mit Wasser im eingeschmolzenen Rohr bis auf Temperaturen von $160\text{--}200^\circ\text{C}$. wird das Anhydrimid im wesentlichen nicht verändert: nur Spuren lösen sich dabei, der Lösung eine braune Farbe ertheilend, auf. Ebenso scheint Natriumäthylat ohne jede Einwirkung zu sein, man erhält nach dem Eindunsten der Lösung, wenn das Hinzukommen von Wasser vermieden wird, die unveränderte Verbindung durch Ausziehen mit Aether wieder. Von wässrigen Alkalien wird das Anhydrimid sofort mit dunkelgelber Farbe gelöst, und diese Lösungen färben sich beim Kochen, aber auch schon beim Stehen an der Luft, immer dunkler, offenbar in Folge von Oxydation: Etwas krystallinisches ist daraus nicht zu gewinnen, und beim Eintrocknen erhält man eine dunkle Masse, die zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellt und sich in Alkohol und Wasser leicht löst. Durch Säuren fällt aus diesen Alkalisalzen ein braunrother Körper in voluminösen Flocken aus, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether schwerer löslich ist, und nach dem Trocknen ein braunes Pulver liefert, das bei circa 235°C . unter Zersetzung zu einer sich aufblähenden Masse schmilzt.

Freiburg i. B., Juli 1883.

338. R. Heim: I. Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure.

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

Unter den Estern der Phenole verdienen die Phosphorsäureverbindungen ein grösseres Interesse, weil sie ein vorzügliches Ausgangsmaterial für manche Untersuchungen sein dürften.

Doch gebricht es bis jetzt an einer Methode, um jene Phosphate in glatt verlaufender und ausgiebiger Reaktion zu erhalten. Nahezu immer sind diese Ester durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenole dargestellt worden und scheinen nur Engelhardt und Latschinoff¹⁾ bei der Bereitung des neutralen Phosphats vom Thymol auch Phosphoroxychlorid benutzt zu haben.

Allerdings erwähnt Jacobsen²⁾ anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol u. A. auch der Bildung des Triphenylphosphats, aber nur beiläufig, und ist namentlich nicht zu ersehen, ob sich auf jene Bildungsweise, worauf es hier ankam, eine eigentliche Darstellungsmethode gründen lasse oder nicht.

Veranlasst durch Hrn. Prof. Merz habe ich die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf verschiedene, jeweilen im Ueberschuss genommene Phenole untersucht.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Benzolphenol.
Triphenylphosphat, $(C_6H_5)_3PO_4$.

Dieser Ester ist zuerst von Scrugham³⁾ 1854 dargestellt worden. Als Scrugham Phenol und Phosphorpentachlorid zusammenbrachte, erfolgte unter starker Erwärmung eine massenhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaktion ging später langsamer vor sich und musste durch Erwärmen gefördert werden. Sie lieferte, abgesehen von Phosphoroxychlorid, einen neutralen ölartigen Körper, aus dem Scrugham durch Rektification Chlorbenzol und über 360° siedendes Triphenylphosphat abschied. Das letztere beschreibt Scrugham als ein dickflüssiges, geruchloses, im durchgelassenen Licht gelbliches, im reflektirten grünlich schillerndes Liquidum, welches bei niederer Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Später führt Glutz⁴⁾ an, dass er bei der Destillation von gleichen Molekülen Phenol und Phosphorpentachlorid Chlorbenzol und einen

¹⁾ Diese Berichte II, 510.

²⁾ Ebendas. VIII, 1519; Jahresb. 1875.

³⁾ Williamson, Ann. Chem. Pharm. 92, 316; Jahresb. 1854, 604.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 181; Jahresb. 1867, 627.

beträchtlichen Rückstand erhalten habe, der aus Triphenylphosphat, Di- und Monophenylphosphorsäurechlorid bestehe. Daraus isolirte er das Triphenylphosphat durch Behandlung mit Natronlauge, Wasser und Aufnahme des nicht Gelösten in Aether. Aus letzterem schoss das Triphenylphosphat in durchsichtigen Nadeln an, die, über Schwefelsäure getrocknet, schneeweiss und geruchlos werden. Glutz giebt weiter an, dass das Triphenylphosphat bei der Temperatur des Wasserbades schmelze, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sei.

1875 veröffentlicht G. Jacobsen ¹⁾, dass bei der Einwirkung von mehreren Molekülen Phenol auf Phosphoroxychlorid neben Diphenylphosphorsäurechlorid Triphenylphosphat in bei 45° schmelzenden Nadeln erhalten werde, welches sich in Alkohol leicht löse und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt übergehe.

In allen Fällen war es also das direkt angewandte oder intermediär aus Phosphorpentachlorid gebildete Phosphoroxychlorid, welches die Bildung von Triphenylphosphat aus Phenol veranlasste. Doch scheint der Phenolester nur in mässiger Menge erhalten worden zu sein. So äussert Gräbe ²⁾: »Als Darstellungsmethode des Diphenyloxyds sei das Erhitzen des Phenols mit Bleioxyd der Gewinnung nach Le Simple vorzuziehen, da man die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgehe.

Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob das Triphenylphosphat nicht direkt aus Phenol und Phosphoroxychlorid glatt und quantitativ entstehen könne.

Zunächst habe ich 1 Molekül Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phenol (4 Moleküle) in einem Kolben am Rückflusskühler 1½—2 Stunden, d. h. so lange sieden lassen, bis aus einem knieförmig niederwärts gebogenen Rohre am oberen Ende des Kühlers keine Salzsäure mehr entwich.

Das braun gefärbte, ziemlich leichtflüssige Produkt wurde aus einem geräumigen Fraktionirkölbchen destillirt. Zuerst versiedete das überschüssige Phenol, dann stieg das Thermometer langsam bis 260° und nun plötzlich über 360°. Die jetzt übergelende Fraktion, bei weitem der grösste Theil, wurde besonders aufgefangen, da hier der neutrale Ester zu erwarten war, der bei 407° kochen soll.

Ich setzte die Destillation so lange fort, bis das sonst gelbe, grünlich schimmernde Oel sich zu bräunen begann. Rückstand im Kölbchen war dann nur noch gering.

Das dickflüssige Destillat, welches auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrte, wurde nochmals destillirt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1519.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 193.

Nun ging ein viel heller gelbes Oel über, das beim Abkühlen rasch zu einer aus kleinen Nadelchen bestehenden Masse erstarrte; sie wurde abgepresst und getrocknet. Schmelzpunkt 43—45°.

Durch Umkrystallisiren von solchem Präparat aus ligroinhaltigem Aether bekam ich prachtvolle Krystalle — wohl ausgebildete, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 45°, d. i. der Schmelzpunkt des reinen Triphenylphosphats.

Da das Phosphoroxchlorid heftig corrodirend auf Kork einwirkt, so benutzte ich bei späteren Versuchen eine geräumige tubulirte Retorte, welche an einen grossen Kühler angeschmolzen war, so dass jegliche Korkverbindung im Bereich der heissen Dämpfe wegfiel.

Viel überschüssiges Phenol anzuwenden, ist nicht nöthig. Ich nahm nur wenig mehr als 3 Moleküle auf 1 Molekül Phosphoroxchlorid und verfuhr im Uebrigen wie früher.

Der Process war bei Benutzung von 25 g Phosphoroxchlorid nach 2½ständigem Erhitzen beendet und lieferte eine fast wasserhelle Reaktionsmasse.

Sie wurde in einem Fraktionirkölbchen jeweilen zuerst vom unveränderten Phenol befreit und dann, nach Herstellung eines theilweisen Vacuums, das Triphenylphosphat abdestillirt.

Auf 25 g Phosphoroxchlorid erhielt ich so 42—43 g Triphenylphosphat, d. s. 81 pCt. der theoretischen Menge.

Die fraktionirte Destillation kann übrigens ganz wegfallen. Um noch unverändertes Phenol zu beseitigen, schüttelt man die rohe Reaktionsmasse mit verdünnter Natronlauge, der Rückstand wird in Aether gelöst, die Lösung, um alles Wasser zu entfernen, mit Chlorcalcium digerirt, dann filtrirt und abdunsten gelassen. Hierbei bildete sich eine reichliche Krystallmasse, welche nochmals umkrystallisirt wurde.

Auf 30 g Phosphoroxchlorid wurden 51 g Triphenylphosphat oder ungefähr 81 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die Analyse dieses Präparats bestätigte, dass Triphenylphosphat vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.26	66.65 pCt.
Wasserstoff	4.64	4.77 »

Bei sehr anhaltendem Erhitzen, so 16 Stunden für 150 g Phosphoroxchlorid und 280—290 g Phenol, stellte sich die Ausbeute an Triphenylphosphat noch erklecklich höher, als bis jetzt angegeben worden ist.

Ich bekam nämlich auf 150 g Phosphoroxchlorid 286 g Triphenylphosphat, also 90 pCt. der theoretischen Menge. Schliesslich ist es mir gelungen, 95 pCt. zu erzielen, insofern 100 g Phosphoroxchlorid

und die etwas mehr wie theoretische Phenolmenge 200 g Triphenylphosphat lieferten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *p*-Kresol.
Tri-*p*-kresylphosphat, $(C_7H_7)_3PO_4$.

Anna Wolkow¹⁾ theilt mit, dass Phosphorpentachlorid und *p*-Kresol schon in der Kälte reagiren. Dabei entsteht eine braune ölige Masse, aus der Wolkow nach dem Waschen mit Kalilauge und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether Tri-*p*-kresylphosphat erhalten hat. Das Phosphat soll tafelfartige Krystalle bilden, welche bei 67—69° schmelzen.

Wie den Phosphorsäureäther des Phenols habe ich auch denjenigen des *p*-Kresols dargestellt.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und etwas mehr als 3 Moleküle *p*-Kresol wurden in der Retorte mit angeschmolzenem Kühler so erhitzt, dass die Mischung immer in ruhigem Sieden blieb, bis endlich die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufhörte. Während des Versuchs entfärbte sich die anfangs gelbe Flüssigkeit mehr und mehr; zuletzt hatte ich ein fast farbloses Oel vor mir, das nach dem Erkalten krystallinisch blättrig erstarrte. Ich schüttelte diese Masse tüchtig mit Natronlauge und extrahirte den Rückstand mit Aether. Die zunächst durch Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung lieferte beim Eindunsten schöne, vollkommen durchsichtige Krystalltafeln, welche aber noch nicht ganz farblos waren. Durch anhaltendes rückfliessendes Kochen mit Alkohol und Thierkohle, Filtriren u. s. w. können farblose Kryställchen erhalten werden. Sie wurden noch aus Aether umkrystallisirt. Hierbei ergaben sich grosse anorthische Tafeln, aber zudem auch scharf ausgebildete anorthische Prismen, gleichfalls von bedeutender Grösse, völlig wasserhell und durchsichtig. Völlig trocken schmolzen sämtliche Krystalle bei 77.5—78°, während Wolkow den Schmelzpunkt des Tri-*p*-kresylphosphats zu 67—69° angiebt.

Die Analyse ergab die erwarteten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	68.71 pCt.
Wasserstoff	5.71	5.98 »
Phosphor	8.42	8.47 »

Aus 5 g Phosphoroxychlorid und 12 g *p*-Kresol erhielt ich 9.5 g Tri-*p*-kresylphosphat, also 80pCt. der theoretischen Menge. Bei späteren Versuchen war die Ausbeute noch grösser.

50 g *p*-Kresol und 23 g Phosphoroxychlorid lieferten 51 g Tri-*p*-kresylphosphat, etwas mehr als 25 g des Kresols und 12 g des

¹⁾ Jahresb. 1870, 742.

Oxychloride sogar 28 g des organischen Phosphats, d. s. im ersten Falle 92, im zweiten sogar 97 pCt. des theoretisch möglichen Betrags.

Also kann das Tri-*p*-kresylphosphat, ganz ebenso wie das entsprechende Triphenylphosphat, glatt und sozusagen quantitativ dargestellt werden.

Wird das Tri-*p*-kresylphosphat in Alkohol aufgenommen, worin es sich in der Kälte nur mässig löst, und die Lösung langsam abdunsten gelassen, so erhält man es in grossen weissen Nadeln oder Spiessen, welche büschelförmig gruppiert sind und übrigens wiederum bei 77.5–78° schmolzen.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *o*-Kresol.

Tri-*o*-kresylphosphat, $(C_7H_7)_3PO_4$.

Dieser Ester scheint noch nicht bekannt zu sein. Doch war vorauszusehen, dass er sich analog wie das Triphenyl- und Tri-*p*-kresylphosphat, bzw. durch Erhitzen von überschüssigem *o*-Kresol mit Phosphoroxychlorid werde erhalten lassen.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und 3 Moleküle *o*-Kresol wurden im früher erwähnten Apparate so lange bis zum ruhigen Sieden erhitzt, als noch Chlorwasserstoff entwich.

Die anfangs rothgelbe Mischung nahm beim stärkeren Erhitzen eine hellgelbe Farbe an, dunkelte jedoch allmählich und bildete schliesslich, nach durchgeführter Reaktion, ein nur wenig bewegliches, zwar braunes, aber doch noch durchsichtiges Oel. Ich habe dasselbe mit verdünnter Natronlauge tüchtig geschüttelt und dann mit Aether extrahirt. Der Aether wurde verdunsten gelassen, aber Krystalle schieden sich nicht aus, sondern es hinterblieb ausschliesslich ein dunkles Oel, welches nach der Destillation im luftverdünnten Raum eine nur noch gelbliche Färbung und grünlichen Schimmer zeigte. Während 4 Wochen über Eis gestellt, erhielt sich das Oel flüssig.

Die Verbrennung lieferte ungenügende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	69.28 pCt.
Wasserstoff	5.71	6.08 »

Bei der Destillation scheint eine geringe Zersetzung stattgefunden zu haben, da sich das Oel milchig trübte und ein deutlicher Kresolgeruch auftrat.

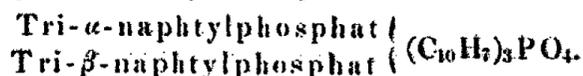
Bei einer erneuten Darstellung des Esters verfuhr ich zunächst wieder in gleicher Weise, gebrauchte zur Extraktion abermals Aether, entwässerte jedoch die ätherische Lösung, destillierte den Aether ab und erhitzte dann weiter bis erheblich über den Siedepunkt des Kresols, um nur Phosphorsäureester als Rückstand zu haben, aber ohne ihn zu destilliren.

Die Analyse des Phosphats lieferte jetzt wenigstens angenähert stimmende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	68.02 pCt.
Wasserstoff	5.71	5.92 "
Phosphor	8.42	8.47 "

Auf 28 g Phosphoroxychlorid und die entsprechende Menge *o*-Kresol (67 g) erhielt ich 65 g Tri-*o*-kresylphosphat, also 96.5 pCt. des theoretischen Betrags.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf α - und β -Naphthol.



Die neutralen Phosphorsäureester der beiden Naphthole sind zuerst von Schaeffer ¹⁾ durch die Wechselwirkung gleicher Moleküle Naphthole und von Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Die α -Verbindung erhielt er in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, welche sich in Aether wenig, in warmem Alkohol leicht, schwer in kaltem lösten. Ganz ähnliche Krystalle bildete auch die β -Verbindung; sie war in Aether und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol nur wenig löslich; Schmelzpunkt 108°.

Tri- β -naphthylphosphat.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und 3 Moleküle β -Naphthol (mit etwas Ueberschuss) wurden auf freier Flamme in der öfters erwähnten Retorte erhitzt, bis die Masse ruhig floss und keine Salzsäure mehr entwich.

Doch möge mir, bevor ich auf die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes eintrete, gestattet sein, einiges über die beste Art des Erhitzens anzuführen.

Um Verpuffungen vorzubeugen, die in Folge einer stellenweisen Ueberhitzung der zähen Masse wiederholt stattfanden, erwärmte ich die Reaktionsmischung auf einer Asbestunterlage nur so stark, dass ein ruhiges Sieden, aber nie ein wallendes Kochen stattfand. Im letzteren Falle nämlich wird die Mischung plötzlich schwarzbraun und undurchsichtig, die rückfliessenden Tropfen zischen förmlich auf und gleichzeitig sublimirt Naphthol in grossen Mengen. Unter derartigen Umständen treten erwähnte Verpuffungen ein.

Behufs Vermeidung solcher Fatalität habe ich den Ester auch durch Erhitzen im Oelbad auf 200—220° darzustellen versucht. Aber in diesem Falle nimmt der Versuch weit mehr Zeit in Anspruch, die

¹⁾ Diese Berichte II, 90; Ann. Chem. Pharm. 152, 279.

Ausbeute an Ester ist verhältnissmässig gering, auch die Reindarstellung sehr langwierig.

Die Reaktionsmasse bildete, als alle Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, ein vollkommen durchsichtiges, dunkelbraunes, sehr dickflüssiges Oel.

Dasselbe wurde, weil es sonst ganz zähe wird, noch heiss in eine Schale gebracht, hier mit verdünnter Natronlauge übergossen und zerrührt. Bald entstand eine grauweisse, krystallinische Masse, welche wiederholt mit Lauge ausgezogen, dann rein gewaschen, endlich getrocknet wurde.

Diese Substanz, welche sich schwach klebrig anfühlte, habe ich in alkoholischer Lösung längere Zeit rückfliessend mit Thierkohle gekocht. Zwar sah das Filtrat noch braun aus, aber es lieferte beim Erkalten doch weisse und zwar zu Würzchen gruppirte feine Nadelchen. Der Schmelzpunkt war $110.5-111^{\circ}$ und erfuhr selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren keine Aenderung. Schaeffer giebt an, das Tri- β -naphtylphosphat schmelze bei 108° .

Dass übrigens in der That dieses Phosphat erhalten worden war, bestätigt die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.63	75.75 pCt.
Wasserstoff	4.41	4.66 »

25 g Phosphoroxychlorid und 70 g β -Naphthol gaben beim Erhitzen direkt über freier Flamme 50 g reines Tri- β -naphtylphosphat, anderseits 50 g des Oxychlorids und 140 g des Naphthols 92 g Phosphorsäureester, welche Mengen 65 und 60 pCt. der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Weit geringer war die Ausbeute beim viel länger währenden Operiren im Oelbade.

Auf die gleichen Substanzmengen wie bei dem oben angeführten ersten Versuche und bei 20stündigem Erhitzen erhielt ich nur 18 g reines Tri- β -naphtylphosphat, das sind 23 pCt. des theoretischen Betrages.

Tri- α -naphtylphosphat.

Angewandt 1 Molekül Phosphoroxychlorid auf etwas mehr wie 3 Moleküle α -Naphthol.

Ich erhitze die Mischung wegen der beim neutralen β -Naphtylphosphat mitgetheilten Gründe nur bis zum gelinden Sieden, aber nicht bis zum wallenden Kochen. Das Reaktionsprodukt bildete nach beendigter Salzsäureentwicklung ein durchsichtiges, dunkelbraunes, grün fluorescirendes, sehr dickflüssiges Liquidum. Dieses ging beim wiederholten Ausziehen mit verdünnter Lauge in ein grauweisses, krystalli-

nisches Pulver über, welches abgewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Die noch bräunliche und schwach grünlich fluorescirende Lösung gab zwar kleine aber wohl ausgebildete, büschlig gruppirte, glänzende Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren, ganz so wie für das Tri- α -naphtylphosphat angegeben wird, bei 144.5—145° schmelzen.

Die Analyse bestätigte, dass der erwartete Ester entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.63	75.25 pCt.
Wasserstoff	4.41	4.74 »

Die Ausbeuteverhältnisse sind nahezu dieselben wie bei der β -Verbindung.

25 g Phosphoroxchlorid und 70 g α -Naphthol lieferten 48 Tri- α -naphtholphosphat, andererseits 50 g des ersten und 140 g des zweiten Körpers 90 g des Phosphorsäureesters, das sind 62 und 58 pCt. des theoretischen Betrags.

Zusammenfassung.

Die neutralen Phosphorsäureester der Phenole werden beim Erhitzen von Phosphoroxchlorid mit den am besten im schwachen Ueberschuss angewandten Phenolen leicht und glatt erhalten.

Derart ergab die Reaktion des Phosphoroxchlorids mit Benzolphenol, mit dem *o*- und *p*-Kresol bis über 90 pCt., mit dem α - und β -Naphthol 60 und 65 pCt. der theoretischen Menge an neutralen Phosphorsäurephenolestern.

Dasjenige Verfahren für die eigentliche Darstellung dieser Körper, welches sich so zu sagen aufdrängt, aber bis jetzt doch nur geringe Beachtung gefunden hat, liefert somit in der That ganz vorzügliche Ausbeuten.

Das Tri-*o*-Kresylphosphat ist noch nicht beschrieben worden. Es bildet ein braungefärbtes Oel, welches unter schwacher Zersetzung überdestillirt und nicht in den festen Zustand hat übergeführt werden können.

Die Eigenschaften der anderen Phenolester habe ich mit den vorhandenen Angaben ganz oder doch bis an nur wenig erhebliche Unterschiede übereinstimmend gefunden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

339. R. Heim: II. Ueber die Umwandlung der Phenole in Nitrile und Säuren.

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

Ueber die Gewinnung von Nitrilen und Carbonsäuren aus den Phenolen scheinen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vorzuliegen. Bloss Scrugham¹⁾ machte 1854 eine kurze Mittheilung.

Er giebt an, dass das Triphenylphosphat beim Erhitzen mit Cyankalium Benzonitril liefere, welches beim Kochen mit Lauge Ammoniak entwickelt habe, aber von Benzoësäure ist nicht die Rede.

Auf Wunsch des Herrn Prof. Merz unternahm ich eine Reihe von Versuchen, um Phenole, unter intermediärer Bereitung ihrer neutralen Phosphorsäureester, in die entsprechenden Nitrile, dann Carbonsäuren überzuführen.

Benzonitril aus Triphenylphosphat.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Benzonitril aus Triphenylphosphat bediente ich mich des rothen Blutlaugensalzes. Dasselbe ist von vornherein wasserfrei, leicht rein zu erhalten und überhaupt handlicher als das Cyankalium.

Zunächst habe ich eine Mischung aus gleichen Theilen des Phosphorsäureesters und rothem Blutlaugensalz in ein hinten abgeschmolzenes, am vorderen Ende schwach knieförmig gebogenes Glasrohr gebracht, eine Schicht Blutlaugensalz vorgelegt und zuerst diese, dann, langsam nach hinten fortschreitend, die Mischung erhitzt.

Bald erschien dichter, weisser Dampf, welcher sich schon theilweise am vorderen gebogenen Ende der Röhre, aber vollständig in einem vorgelegten gut gekühlten Kälbchen condensirte und ein dickes braunes Oel bildete.

Das charakteristisch nach Benzonitril riechende Oel ging bei der Destillation mit Wasser nahezu farblos über, wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung des Aethers destillirt. Beinahe die ganze Menge versiedete bei 190—191° (corr.) und hatte sich also Benzonitril gebildet. Die Ausbeute war übrigens gering und betrug kaum 1 g auf 20 g Triphenylphosphat.

Behufs Verseifung, habe ich das Nitril mit überschüssiger Salzsäure unter Verschluss zunächst 3 Stunden auf 140° und hierauf, als nur geringe Veränderung stattgefunden hatte, weitere 3 Stunden auf 180° erhitzt. Jetzt war alles Oel verschwunden, und enthielt das Versuchsrohr, ausser etwas geschmolzener Substanz, farblose, blättrig

¹⁾ Jahresber. 1854, 605; Ann. Chem. Pharm. 92, 316.

verflachte Nadeln. Durch warmes Wasser erfolgte eine bis an Spuren vollständige Lösung. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der krystallinische, aber nicht ganz farblose Aetherrückstand mit Wasser destillirt, das Destillat mit Soda versetzt und eingedampft.

Ueberschüssige Salzsäure veranlasste in der concentrirten Lösung eine krystallinische Fällung, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei in verflachten Nadeln erhalten wurde. Die Krystalle schmolzen wie Benzoësäure, bei $120-120.5^{\circ}$, gaben mit Eisenchlorid die gleiche Fällung, auch beim Erhitzen denselben kratzenden Dampf, so dass an ihrer Identität mit dieser Säure nicht zu zweifeln war.

Da die Ausbeute an Benzotrill, wohl sicher wegen weiterer Zersetzung, nur circa 5 pCt. der theoretischen Menge betrug, so wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Ganz besonders kam es darauf an, eine Ueberhitzung und Zerstörung des einmal gebildeten Nitrils zu vermeiden und habe ich zunächst ein Fraktionirkölbchen mit hochangebrachter Abzugsröhre (6—8 cm über dem eigentlichen Behälter) als Versuchsgefäss benutzt. Den geeigneten Siedemodus der Mischung von Triphenylphosphat und Blutlaugensalz vorausgesetzt, liess sich hoffen, dass alles Benzotrill abdestilliren und dagegen der um Vieles höher siedende Phosphorsäureester zurückfallen würde, um so schliesslich vollständig zersetzt zu werden.

Das Abzugsrohr des Kochgefässes führte in ein kleineres Fraktionirkölbchen, welches als Vorlage diente; auch wurde durch einen langsamen Strom von Kohlendioxyd für Luftabschluss gesorgt.

Beim ersten Versuche erhitze ich gleiche Gewichtsmengen Triphenylphosphat und scharf getrocknetes Ferrocyankalium so, dass das Gemenge im ruhigen Sieden blieb, aber nur wenig destilliren konnte. Zuerst entwichen weisse Dämpfe, die sich auch in der Vorlage nicht condensirten und im Geruch an die Pseudocyanüre erinnerten, dann folgten einige Flüssigkeitstropfen und erschienen in der Vorlage etliche wenige Krystalle, deren Form auf Phenol schliessen liess. Die rückständige Masse färbte sich braun und immer dunkler, schliesslich war sie schwarzbraun. Nach zweistündiger Einwirkung wurde stärker erhitzt, so dass eine langsame Destillation stattfand. Zunächst ging nahezu farbloses, dann gelbes, schliesslich ein fast braunes Oel über.

Das Destillat habe ich, behufs Beseitigung von allenfalls entstandenem Phenol, mit Natronlauge geschüttelt, hierauf das rückständige Oel unter Anwendung von Aether isolirt.

Das von allem Aether befreite Oel roch ganz so wie Benzotrill, schied aber allmählig einige nadelige Kryställchen aus. Dieses Produkt wurde fraktionirt destillirt. Der grösste Theil versiedete von $184-186^{\circ}$; hierauf stieg das Thermometer rapid, schliesslich über 300° , wo nur wenig schmierige Substanz zurückblieb. — Ich habe die Fraktion von $200-290^{\circ}$ separat aufgefangen. Die unter 200°

überdestillirte Fraktion ging bei wiederholter Destillation zum grössten Theil bei 190—192° über.

Der alkalische Auszug vom rohen Nitril (s. o.) liess beim Uebersättigen mit Salzsäure Phenol fallen, welches in analoger Weise wie das Nitril gewonnen wurde und nahezu vollständig bei 181—182° destillirte.

Dargestellt aus 20 g Triphenylphosphat:

Reines Benzonitril (190—192°)	4.4 g
Phenol (181—182°)	1.9 g
Destillat zwischen 200—300°	1.1 g
" über 300°	5.5 g

Also waren 23 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitril entstanden.

Die Fraktion 200—300° roch fñhnlich wie das Diphenylenoxyd und setzte bald warzenförmig gruppirte Nadelchen ab.

Zwei andere Versuche, bei denen ich Triphenylphosphat mit seinem gleichen sowie mit dem anderthalbfachen Gewicht Blutlaugensalz 6 Stunden lang in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd schwach sieden liess, worauf langsam abdestillirt wurde, gaben noch erheblich weniger rohes Destillat und auch speciell Benzonitril.

Unter solchen Umständen schien angezeigt, das gebildete Benzonitril rasch aus dem Reaktionsgemisch abzudestilliren.

Ich benutzte deshalb einen Fraktionirkolben mit zwei Seitenröhren; die höhere diente zum Einleiten von Kohlendioxyd, die untere, 3 cm über dem Kolbenbehälter angebrachte, zum Ableiten der Dämpfe. In den Hals des Kolbens tauchte ein Thermometer, aber nur so tief, dass dessen Kugel noch eben unter das Abzugsrohr reichte.

Die Mischung von Triphenylphosphat und von Blutlaugensalz wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd so hoch erhitzt, dass das Thermometer auf 200°, schliesslich auf 240°, also auf eine Temperatur wies, welche zwar über dem Siedepunkt des Nitrils, aber noch weit unter demjenigen des Phosphorsäureesters sich befindet. Um 200° ging ein nahezu farbloses, später bei der etwas höheren Temperatur bräunlich gefärbtes Oel über. Das Destillat habe ich wie früher bearbeitet, aber die Ausbeute an Benzonitril war nicht besser als bei dem Versuch mit dem vorläufigen zweistündigen Kochen.

Möglicher Weise war das Eisen im Ferrocyankalium schädlich, wesshalb nunmehr Cyankalium (96—98procentige pulverisirte Verbindung) zur Anwendung kam.

5 g Cyankalium wurden vorerst im zuletzt erwähnten Kölbchen und im Wasserstoffstrom so lange auf 200° erhitzt, bis alle Feuchtigkeit verschwunden war. Hierauf habe ich 5 g Triphenylphosphat

zugesezt, das zusammengebackene Cyankalium zerstoßen und beide Substanzen möglichst gut gemischt. Die Mischung wurde im Wasserstoffstrom so erhitzt, dass das wie vordem eingesenkte Thermometer auf 200—240° einstand.

Anfangs destillirten langsam wasserhelle Tropfen über, später hatten sie eine gelblichbraune Farbe und folgten rascher aufeinander.

Das Destillat, ca. 2.5—8 g, habe ich mit Lauge geschüttelt, um entstandenes Phenol zu entfernen, dann den öligen Rückstand unter Benutzung von Aether wieder gesondert. Neben Benzotrill zeigten sich auch hier jene weissen Kryställchen, die wahrscheinlich ein Dicyanbenzol vorstellen.

Behufs Reinigung wurde das rohe Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgeschüttelt, daraus wieder abgeschieden und fraktionirt destillirt. Die Hauptmenge ging von 180—200° über, worauf in sehr geringem Betrage eine krystallinisch erstarrende Substanz folgte. — Die Fraktion von 180—200° versiedete bei erneuerter Destillation ganz überwiegend von 191—192°. — Die Ausbeute an Nitril betrug etwa 25 pCt. der theoretischen Menge.

Der bei der Destillation des noch rohen Benzotrills zwischen 200—300° übergegangene und krystallinisch erstarrende Theil roch auch hier noch nach Diphenylenoxyd und habe ich ihn zunächst dafür gehalten. Derselbe wurde durch Abwaschen mit Alkohol und Aether von anhängendem Oele befreit, hierauf aus siedendem Benzol umkrystallisirt und so in büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten. Die Krystalle enthielten Stickstoff, besaßen durchaus den Habitus des Paradicyanbenzols, sublimirten leicht und schmolzen wie dieses bei 215—215.5°.

Zur Ausführung einer Analyse reichte das Präparat nicht aus.

Der Langenauszug des rohen Benzotrills enthielt Phenol, welches durch Säure abgeschieden, unter Benutzung von Aether gesammelt, schliesslich destillirt wurde. Nahezu Alles versiedete bei 182° und erstarrte alsbald in der kalt gehaltenen Vorlage.

Durch die verschiedenen Proben auf Phenol ist die Gegenwart dieses Körpers zweifellos sicher gestellt worden.

Die Dampfdichte des Benzotrills aus Phenol stimmte auf die Formel C_7H_5N .

Gefunden 3.65, ber. 3.56.

Aus dem Nitril habe ich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° reine Benzoësäure dargestellt. Die Säure wurde in der schon früher besprochenen Weise unter Destillation mit Wasserdampf u. s. w. rein erhalten. Sie krystallisirte aus heissem Wasser, wie gewöhnliche Harnbenzoësäure, in verflachten Nadeln und schmolz bei 121°.

Eine Verbrennung bestätigte das Vorliegen von Benzoesäure.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.85	69.06
Wasserstoff	4.93	4.96

p-Tolunitril aus Tri-*p*-kresylphosphat.

Aehnlich wie das Triphenylphosphat reagiert mit Cyankalium die analoge Tri-*p*-kresylverbindung.

Ich brachte zu 5 g Cyankalium (im Wasserstoffstrom scharf getrocknetes Präparat) in einem Kölbchen, wie es bei den letzten Darstellungen von Benzonitril gedient hatte, 5 g Tri-*p*-kresylphosphat, mischte innig und erhitze dann im Wasserstoffstrom so, dass das unter die Abzugsröhre des Kolbens mündende Thermometer auf 220° bis 240° zeigte.

Bald erschien weisser Dampf und ging ein wasserhelles, später mehr und mehr gelbliches, endlich bräunliches Oel über.

Das ölige Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann unter Benutzung von Aether wieder gesammelt, endlich fraktionirt destillirt.

Von 200—230° versiedete bei gleichmässigem Steigen des Thermometers ein wenig gefärbtes, an der Luft rasch braun werdendes Oel, später, von 240—300°, folgte eine gelbe, unangenehm riechende ölige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit nadelige Gebilde absetzte. Als Rückstand blieb eine braune dicke, kaum destillirbare Masse.

Die Fraktion 200—230° wurde wiederum destillirt; bei 215° ging wenig über, von da an unter sehr langsamem Steigen der Temperatur bis 220° ein farbloses Oel von nicht unangenehmem Geruch, das sich an der Luft rasch braun färbte und jedenfalls Paratolunitril war. Ausbeute 28 bis 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die von 240—300° übergegangenen und nadelig krystallinisch erstarrten Theile des rohen Nitrils habe ich, behufs Reinigung, mit Wasser destillirt. Die Destillation ergab eine zunächst ölige, jedoch rasch krystallinisch erstarrende Substanz. Durch Abwaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden prächtig perlmutterglänzende Schuppen erhalten, welche den Schmelzpunkt 153—154° zeigten.

Die Krystalle enthielten Stickstoff. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus. Nach Verhältnissen der Analogie wird übrigens auch hier eine Dicyanverbindung anzunehmen sein.

Der Auszug des rohen Nitrils mit Lauge schied auf Säurezusatz eine ölige, nach Phenol riechende Flüssigkeit ab, welche in der üblichen Weise gesondert, dann fraktionirt destillirt wurde. Die ganze Masse versiedete von 196—198° (uncorr.) und war zweifellos Parakresol.

Dampfdichte des vordem erwähnten Paratolunitrils:

Gefunden 4.12. Berechnet 4.05.

Aus dem Nitril habe ich sowohl durch Erhitzen mit Salzsäure, als mit weingeistiger Lauge, in beiden Fällen unter Druck, Toluylsäure dargestellt.

Die Säure wurde, nach bekanntem Verfahren, schliesslich durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, gereinigt. Sie bildete weisse Nadelchen und schmolz bei 176°.

Ihre Analyse stimmte auf Toluylsäure $C_8H_8O_2$.

	Berechnet	Gefunden.
Kohlenstoff	70.59	70.55 pCt.
Wasserstoff	5.88	5.93 »

o-Tolunitril aus Tri-*o*-kresylphosphat.

Der *o*-Kresylester wurde mit seinem gleichen Gewicht an Cyankalium im Wasserstoffstrom so weit erhitzt, dass das wie bei den früheren Versuchen angebrachte Thermometer auf ungefähr 220° wies. Zunächst destillirte ein nahezu farbloses, später mehr gelbes und dabei schwach grün schimmerndes Oel über.

Das Destillat wurde mit verdünnter Lauge geschüttelt und nach dem üblichen Verfahren verarbeitet, schliesslich fraktionirt destillirt.

Zwischen 195 und 215° ging die Hauptmenge als nahezu farbloses Oel über; oberhalb 220° folgte in sehr geringer Menge ein gelbgrünes Liquidum, welches bald Krystallnadeln ausschied, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 202–203° schmolzen und sich als stickstoffhaltig erwiesen.

Das von 195–215° aufgefangene Destillat, welches sich an der Luft rasch bräunte, ging bei nochmaliger Destillation zum grössten Theil constant bei 205° über.

Die Dampfdichte dieser Substanz stimmte auf ein Tolunitril C_8H_7N .

Gefunden 4.03. Berechnet 4.05.

Ausbeute an Nitril ca. 25 pCt. der theoretischen Menge, denn aus 30 g Phosphat waren 7 g Nitril entstanden.

Im alkalischen Auszug des rohen *o*-Tolunitrils war Orthokresol enthalten, das durch Ansäuern frei gemacht und wie sonst isolirt worden ist. Siedepunkt 189°.

Dass wirklich *o*-Tolunitril gebildet worden war, ist durch die Darstellung von *o*-Toluylsäure bewiesen worden. Das Nitril wurde durch weingeistige Lauge unter Verschluss verseift. Im Versuchsrohr fand sich eine gelbliche, ausgesprochen blätterig krystallinische, deutlich nach Ammoniak riechende Masse, die wie üblich auf *o*-Toluylsäure

verarbeitet wurde. Ich erhielt die Säure durch Umkrystallisiren, schliesslich aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle, völlig weiss, in feinen, glänzenden Nadelchen, welche beim Trocknen flz-artig sich zusammenballten und den Schmelzpunkt 101.5—102° zeigten.

Die Analyse ergab die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.59	70.53 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.02 „

Behufs weiterer Identificirung der untersuchten Säure mit *o*-Toluylsäure habe ich Phtalsäure dargestellt. Die Oxydation geschah, nach Weith, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat.

Aus dem Filtrat vom Manganniederschlag füllte überschüssige Mineralsäure eine krystallinische, bräunliche Substanz, welche aus heissem Wasser in weissen Nadelchen anschoss. Die Krystalle schmolzen bei 185°, wie für Phtalsäure gewöhnlich angegeben wird. Sie sublimirten leicht zu langen, scharfen Nadeln mit dem Schmelzpunkte 128°, also demjenigen des Phtalsäureanhydrids.

Auch ist durch Schmelzen des Oxydationsprodukts mit Resorcin u. s. w. die Fluoresceïn- inclusive Phtalsäurereaktion in brillanter Weise erhalten worden.

β -Naphtronitril aus Tri- β -naphtylphosphat.

Gleiche Gewichte Tri- β -naphtylphosphat und scharf getrocknetes Ferrocyankalium wurden in gewöhnlichem Kölbchen, unter Durchleiten von Kohlendioxyd so erhitzt, dass die Temperatur in der Höhe des Abzugsrohres ca. 320° war.

Das Rohr verstopfte sich rasch mit weisser, krystallinischer Substanz, welche daher von Zeit zu Zeit eingeschmolzen und in ein vorgelegtes Kölbchen gebracht werden musste, wo sie rasch erstarrte. Die Substanz roch auffallend nach Cyannaphtalin. Ich habe sie, um allenfalls vorhandenes Naphtol zu entfernen, mit warmer Lauge geschüttelt, später unter Anwendung von Aether wieder gesondert, dann in siedendem Ligroïn aufgenommen. Aus solcher Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine Würzchen von blassgelblicher bis bräunlicher Farbe.

Die Substanz war der Hauptsache nach β -Cyannaphtalin; sie destillirte zum grössten Theil zwischen 300—315°. Das erstarrte Destillat zeigte den Schmelzpunkt 60—61°. Aus 5g Tri- β -naphtylphosphat wurden 0.96g Naphtronitril erhalten, das sind 20 pCt. der theoretischen Menge.

Der Laugenauszug des rohen Nitrils enthielt β -Naphtol, welches durch überschüssige Säure abgeschieden, mit Wasserdampf destillirt

und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in den charakteristischen weissen, glänzenden Blättchen erhalten wurde, die, wie normal, bei 122° schmolzen.

Bei einem zweiten Versuche ersetzte ich das Blutlaugensalz durch ein gleiches Gewicht Cyankalium, benutzte als bequemere Vorlage ein Schälchen, und erhitze im Wasserstoffstrom, sonst unter gleichen Verhältnissen wie oben. Das Destillat erstarrte sofort zu einer krystallinischen Masse mit deutlichem Geruch nach Cyannaphtalin. Letzteres wurde in der oben mitgetheilten Weise isolirt. Die Ausbeute war nur wenig grösser. Ich erhielt aus 10g Tri- β -naphtylphosphat etwas mehr als 2g Nitril, also ca. 22 pCt. des theoretischen Betrags.

Ein dritter Versuch wurde in einer kleinen Retorte mit hohem Tubus vorgenommen. Im Tubus sass ein Thermometer, dessen Kugel in der Höhe des Retortenabzugs mündete. Ich erhitze nun gleiche Theile Tri- β -naphtylphosphat und Ferrocyankalium so hoch, das das Thermometer auf $290-300^{\circ}$ wies. Bald ging ein helles Oel über, das rasch erstarrte, und, wie üblich, auf Cyannaphtalin verarbeitet wurde. Dieses schmolz bei $61-62^{\circ}$. Die Ausbeute war jedoch geringer als früher. Aus 10g Phosphat entstanden 1.4g Nitril, das sind 15 pCt. der theoretischen Menge.

Das Nitril habe ich, um Naphtoësäure zu erhalten, mit weingeistiger Natronlauge unter Verschluss erhitzt. Im Versuchsrohr fand sich eine undeutlich blätterig-krystallinische, nach Ammoniak riechende Masse. Dieselbe wurde in Wasser aufgenommen, der Weingeist verjagt, hierauf Ammoniumcarbonat zugesetzt und ein geringer Niederschlag abfiltrirt. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung einen blassrothen, flockig krystallinischen Körper. Durch Umkrystallisiren aus reinem siedendem Wasser erhielt ich sofort weisse Nadeln. Bei Anwendung von weingeisthaltigem Wasser waren die Krystalle schöner, aber, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, noch röthlich gefärbt und liessen sich erst bei Mitwirkung von Thierkohle durchaus weiss erhalten. Sie schmolzen vordem bei 174° , jetzt aber, wie die reine β -Naphtoësäure, bei $181-182^{\circ}$.

Ihre Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Säure, $C_{11}H_8O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.74	76.71 pCt.
Wasserstoff	4.65	4.72 »

Der bei der Destillation des rohen Nitrils erhaltene Rückstand konnte nicht fraktionirt werden, und wurde deshalb, wie das Nitril selbst, verseift. Doch bot die weitere Verarbeitung Schwierigkeiten. Durch ein umständliches Verfahren, bei dem viel schmierige Substanz eliminirt wurde, erhielt ich schliesslich schwach rosenrothe zu kugeligen Bildungen vereinigte Nadelchen eines sauren Körpers, welcher bei 176°

schmolz und wahrscheinlich noch nicht ganz reine β -Naphtoësäure gewesen ist.

Die nur sehr geringe Menge machte eine einlässlichere Untersuchung unmöglich.

α -Naphtonitril aus Tri- α -naphtylphosphat.

Gleiche Gewichte Tri- α -naphtylphosphat und vorher im Wasserstoffstrom getrocknetes Cyankalium wurden im Wasserstoffstrom erhitzt. Bei einer Temperatur von 280—300°, speciell in der Höhe des Abzugsrohrs, ging ein hellgelbes Oel über, auch erschienen einige weisse Blättchen. Ich habe das Oel mit Lauge geschüttelt, dann mit Aether aufgenommen, diesen abgehoben und verdunstet. Der braune ölige Rückstand wurde nach einiger Zeit halbfest. Der Destillation unterworfen, ging er ganz überwiegend von 290—300° über — als ein hellgelbes Oel, das bald zu einer nadlig-krystallinischen Masse erstarrte. Offenbar war diese Substanz in der Hauptsache α -Naphtonitril.

Von 300° an stieg das Thermometer rapid. Nur noch wenig Destillat. Durch Lösen desselben in Aether, Zusatz von Ligroïn, welches zuerst hauptsächlich Schmierer fällt, Abdunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit etwas Alkohol, wurden Krystallkörnchen erhalten, aber viel zu wenig, um sie einlässlich untersuchen zu können.

Der alkalische, grünlich gefärbte Auszug des rohen Naphtonitrils schied beim Ansäuern α -Naphtol aus, welches, nach der Destillation mit Wasserdampf, den normalen Schmelzpunkt 94° zeigte.

10g Tri- α -naphtylphosphat lieferten nur 2g Naphtonitril, also 20 pCt. des theoretischen Betrags.

Ungefähr dieselbe Ausbeute an Nitril ergab auch ein unter Benutzung von Ferrocyankalium vorgenommener Versuch.

Das α -Cyannaphtalin wurde, behufs der Darstellung von α -Naphtoësäure, durch weingeistige Natroulauge unter Druck verseift und die blättrig-krystallinische Reaktionsmasse, ähnlich wie in früheren Fällen, weiter verarbeitet. Die hierbei erhaltene, schliesslich aus schwach weingeistigem Wasser umkrystallisirte α -Naphtoësäure bildete schnee-weiße Nadeln, welche bei 156° schmolzen und erst nach wiederholtem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 159—160° erreichten.

Ihre Verbrennung lieferte die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.74	76.73 pCt.
Wasserstoff	4.65	4.83 »

Zusammenfassung.

Werden die neutralen Phosphorsäureester der Phenole mit Blutlaugensalz oder Cyankalium erhitzt und destillirt, so entstehen die ihnen entsprechenden Nitrile.

Derart ergaben das Triphenyl-, *o*- und *p*-Trikräsyolphosphat, ferner α - und β -Trinaphtylphosphat: Benzotrinitril, *o*- und *p*-Tolunitril, sowie α - und β -Naphtotrinitril.

Die Ausbeute war allerdings nicht sehr bedeutend und varirte bei den verschiedenen Nitrilen von 20—30 pCt. des theoretischen Betrags.

Neben den Nitrilen entstehen in sehr geringer Menge oder nur in Spuren offenbar höhere Cyanide, wahrscheinlich Dicyanide.

Ein Theil der Phosphorsäureester wird in unregelmässiger Weise, unter Rückbildung der Phenole, zersetzt.

Aus den oben erwähnten Nitrilen sind, nach üblichen Methoden, die zutgehenden Carbonsäuren, also Benzoösäure, *o*- und *p*-Tolaylsäure, sowie α - und β -Naphtoösäure dargestellt worden.

In theoretischer Hinsicht ist wohl auch jetzt noch nicht ohne Interesse, dass die vier letzten Metamorphosen unsere Vorstellungen über die Zusammengehörigkeit, wie der einzelnen Kresole und Tolaylsäuren, so auch Naphtole und Naphtoösäuren, durchaus bestätigen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

340. B. Lach: Zur Kenntniss der Aldoxime.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Nachdem festgestellt worden war, dass die Ketone und Aldehyde der verschiedenen Reihen auf Hydroxylamin unter Bildung von Aldoximen und Acetoximen reagiren, ist im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Seiten die Untersuchung der Frage in Angriff genommen worden, ob Verbindungen mit andersartig gebundenen Sauerstoff nicht in ähnlicher Weise diese Base angreifen würden. Wie bereits gezeigt, sind Alkohole, Aether und äthylendioxydartig constituirte Verbindungen der Reaktion nicht zugänglich. Ich habe noch die folgenden Klassen von Verbindungen geprüft:

- I. Säureanhydride;
- II. Lactone;
- III. Ungesättigte Säuren; endlich habe ich festgestellt, dass
- IV. die hydroxylicten Aldehyde und dass
- V. die Thioaldehyde in derselben Weise wie die gewöhnlichen Aldehyde sich mit Hydroxylamin verbinden.

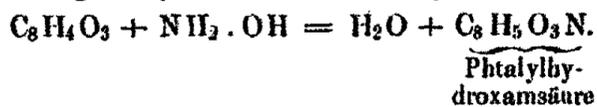
Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid.

Phtalsäureanhydrid wurde in Alkohol gelöst und hierauf salzsaures Hydroxylamin einwirken gelassen, derart, dass ich letzteres durch kohlensaures Natron frei machte.

Ich erhielt bei gewöhnlicher Temperatur, nach 24 stündiger Einwirkung, Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verjagen desselben ein Oel, das allmählich erstarrte und nur Spuren von Stickstoff enthielt. Wenn man aber mit möglichst concentrirten Lösungen und in gelinder Wärme arbeitet, so erhält man nach dem Ansäuern, Verjagen des Alkohols und Ausziehen mit Aether ein krystallisirendes Produkt in sehr ausgiebiger Menge, dessen seidenartig glänzende Krystallnadeln bei der Behandlung mit Alkalilauge sich mit intensiv orangerother Farbe lösten.

Der so erhaltene Körper zeigte den Schmelzpunkt 230° und alle Eigenschaften der von Cohn mittelst Phtalylchlorid dargestellten Phtalylhydroxamsäure.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Bei der Behandlung des Camphersäureanhydrides mit Hydroxylamin in ganz analoger Weise erhielt ich ein harzartiges, stickstoffhaltiges Produkt, das nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde nicht näher untersucht.

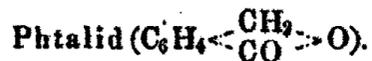
Hydroxylamin und Lactone.

Die Versuche wurden mit Repräsentanten der fetten und aromatischen Reihe vorgenommen. In erster Linie prüfte ich das

Isocapro lacton,

welches mir durch die grosse Freundlichkeit des Hrn. Dr. Julius Bredt zur Verfügung gestellt worden war. Ich stellte die Versuche mit salzsaurem und freiem Hydroxylamin an, je in der Wärme und in der Kälte.

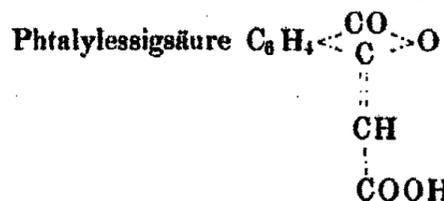
Es ergab sich, dass unter keinen Umständen ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht. Aus der mit dem salzsauren Salz behandelten Lösung wurde das Lacton unverändert wiedergewonnen; in der alkalischen Lösung verwandelte es sich in das Salz seiner Oxysäure; ein Isosnitrosokörper aber entstand nicht. Um auch ein Lacton der aromatischen Reihe zu untersuchen, bereitete ich mir nach der Methode von Hesse das



Diese zimmtartig riechende krystallisirte Verbindung untersuchte ich auf ihr Verhalten zu Hydroxylamin, indem ich sie unter den mannigfachsten Bedingungen von Wärme und Mengenverhältniss mit der freien Base oder dem salzsauren Salze behandelte. Aber bei allen Versuchen erhielt ich die Substanz stickstofffrei zurück.

Phtalylessigsäure.

Als einen Vertreter aus der Klasse der Lactonsäuren untersuchte ich die von Gabriel und Michael entdeckte



Dieselbe ist ebenfalls gegen Hydroxylamin völlig indifferent. Es kann somit der Schluss gezogen werden:

Lactone werden durch Hydroxylamin nicht in stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren.

Oelsäure und Stearolsäure verbinden sich, wie ich fand, nicht mit Hydroxylamin. Es bestätigt dies die von Nägeli gefundene Thatsache, dass Doppelbindungen des Kohlenstoffes die Körper nicht befähigen, mit dieser Base zu reagiren.

Positive Resultate erhielt ich bei den Versuchen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxyaldehyde.

Wie Hr. Prof. V. Meyer und Hr. Petraczek gezeigt haben, verbinden sich die Aldehyde verschiedener Reihen glatt mit Hydroxylamin zu Aldoximen.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die substituirten Aldehyde diese Reaktion zeigen, und ich versuchte dies an den Oxyaldehyden, wodurch ich eine Reihe neuer Verbindungen erhielt, die zugleich Aldoxime und Phenole sind.

Ich ging zunächst aus von dem

Orthooxybenzaldehyd (Salicylaldehyd).

Diesen liess ich auf freies Hydroxylamin einwirken und erhielt alsbald ein stickstoffreiches Produkt. In der Folge verfuhr ich derart, dass ich 20 g salicylige Säure in 30 ccm Alkohol löste, hierauf mit 15 g Hydroxylaminsalz in concentrirter Lösung mischte und mit

Sodalösung alkalisch machte. Man thut gut den Kolben, worin die Mischung vorgenommen wird, etwas zu kühlen, da die Reaktion sonst zu energisch vor sich geht. Hierauf liess ich die Mischung 24 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen. Zu bemerken ist noch, dass sich alles in dem Alkohol gelöst haben soll und nicht etwa ein Oel oben auf schwimme.

Man säuert dann schwach an — ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, — verjagt einen Theil des Alkohols, schüttelt mit Aether, dampft denselben ab, und erhält so eine Masse, die rasch krystallisirt. Man presst dann zwischen Filterpapier scharf ab und erhält so eine weisse Masse, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, nicht aber in Ligroin und wenig in kaltem Wasser löst.

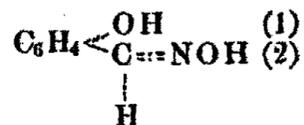
Durch Umkrystallisiren aus einer Lösung von Benzol und Ligroin erhielt ich den Körper in schön weissen Krystallen ganz rein.

Das Salicyl-Aldoxim schmilzt bei 57° C. (uncorr.) und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.30	61.43 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.06 »
Stickstoff	10.21	10.01 »

Sonach hat der Körper die Formel:



In verdünnter Salzsäure löst sich das Salicylaldoxim leicht, erwärmt man, so tritt rasch eine Zersetzung ein, indem sich wieder Hydroxylamin und salicylige Säure bilden.

Salzsaures Salicylaldoxim.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Orthooxybenzaldoxims trockenes Chlorwasserstoffgas, so findet sofort eine Abscheidung eines festen, weissen Körpers statt, der Feuchtigkeit an der Luft rasch absorbirt.

Er löst sich zwar in Wasser, wird aber alsbald zersetzt, indem sich ein Oel abscheidet. Dieses wurde in Aether aufgenommen und hinterliess nach dem Verflüchten desselben weisse Krystalle, welche bei 57° C. schmolzen. Es ist also das reine Aldoxim.

Der aus dem Aether durch Chlorwasserstoffsäure gefallene Niederschlag wurde auf dem Filter rasch mit trockenem Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.48	20.95 pCt.

Sonach hat der Körper die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \equiv \text{NOH} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \cdot \text{HCl}$

Natriumsalz des Salicylaldoxims.

0.33 g Natrium wurden in 7ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 2 g Orthooxybenzaloxim am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich bald ein gelber, fester Körper aus, welcher mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, kleine perlmutterglänzende Schüppchen zeigte, die sich an der Luft rasch zersetzen und in Wasser leicht lösen.

Die Natriumbestimmungen des vorsichtig bereiteten Präparates, welches ich über Schwefelsäure getrocknet hatte, ergaben bei Salzen 2 verschiedener Darstellungen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Natrium	19.5	18.95	19.27 pCt.

Das Salz hat somit die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{C} \equiv \text{NONa} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} + 3H_2O$

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers ist nicht ausführbar, da das Salz sich beim Erhitzen zersetzt. In wenig Wasser gelöst, zeigt es folgende Reaktionen:

- mit Bleizucker: weisse Fällung;
- mit Cobaltnitrat: braune Fällung;
- mit Eisenchlorid: braunviolette Fällung;
- mit Silbernitrat: weisse Fällung, beim Erwärmen rasch schwarz werdend.

Das Salz wird an der Luft rasch violett und zerfliesst zu einer dunklen Schmiere, die sich aber leicht in Wasser löst.

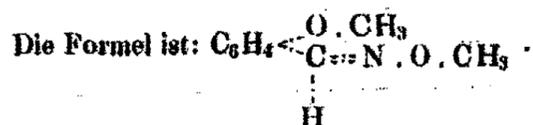
Aus der Natriumverbindung des Salicylaldoxims stellte ich den Methyl- und Aethyläther dar.

Der Methyläther.

Das Aldoxim wurde in bekannter Weise mit Natriumäthylat und Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt, Wasser zugegeben, der erhaltene Aether mit Alkali gewaschen und im Wasserdampfstrom überdestillirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab an

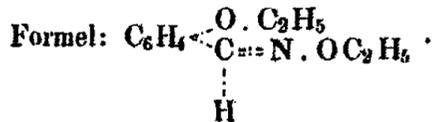
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8.50	8.83 pCt.



Der Aethyläther.

Ganz analog stellte ich diesen Aether dar. Auch er ist ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel, seine Stickstoffbestimmung ergab:

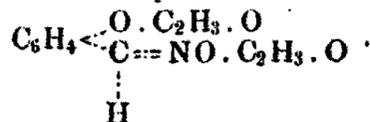
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7.25	7.54 pCt.



Essigsäureanhydrid und Salicylaldoxim.

Nachdem das Gemenge 4 Stunden bei offener Flamme am Rückflusskühler gekocht hatte, destillirte ich das Produkt über. Zu Beginn besteht das Destillat aus Essigsäureanhydrid, dann aber bei 252° C. destillirt ein aromatisch riechendes, wasserhelles Oel über.

Wahrscheinlich hat der Körper die Formel:



Ich werde dieselbe noch controliren.

Paraoxybenzaloxim.

Aus dem Paraoxybenzaldehyd stellte ich mir obigen Körper nach dem bekannten Verfahren dar. Ich erhielt weisse Nadelchen, denen ein harziger Körper beigemischt war. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin erhielt ich die ersteren rein. Die Substanz ist fast geruchlos, während ihr Isomeres der Orthoreihe angenehm aromatisch riecht.

Schmelzpunkt 65° C. Eine Verbrennung ergab für

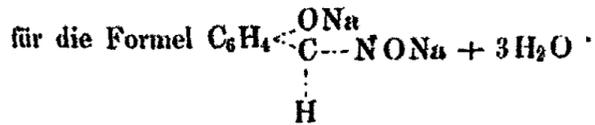
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	10.21	10.70 pCt.

Desgleichen analog wie früher stellte ich dar das

Natriumsalz des Parasalicylaldoxims.

Dieses Salz ist bedeutend luftbeständiger, seine Natriumbestimmung ergab in zwei verschiedenen Präparaten

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Natrium	19.5	19.01	19.31 pCt.



Die Reaktionen sind folgende:

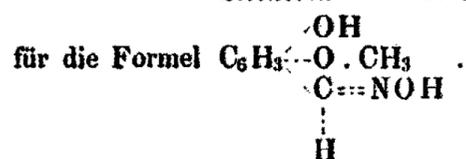
- mit Bleizucker: weisse Fällung;
- mit Eisenchlorid: dunkle Fällung;
- mit Silbernitrat: weisse Fällung, beim Erwärmen schwarz werdend.

Das Aldoxim des Vanillins.

Durch Einwirken von Hydroxylamin auf Vanillin nach der bekannten Weise, erhielt ich ein angenehm riechendes Aldoxim, mit dem Schmelzpunkt 117°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8.38	8.48



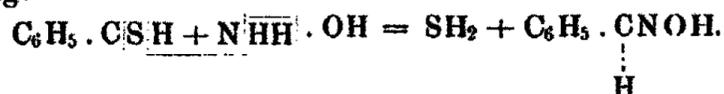
Ich untersuchte noch qualitativ die Einwirkung von Hydroxylamin auf

Resorcyaldehyd und Resorcyldialdehyd.

Ich erhielt in beiden Fällen Einwirkungsprodukte mit bedeutenden Mengen von Stickstoff. Es scheinen also auch die Dioxyaldehyde und die Dioxydialdehyde reactionsfähig zu sein.

Thioaldehyde und Thioacetone.

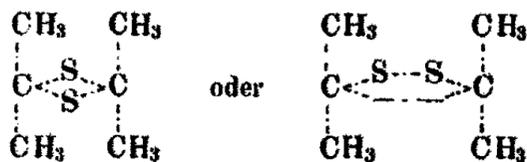
Ich habe endlich die Frage geprüft, ob auch diese Körper von Hydroxylamin angegriffen würden. Bei der Behandlung des Thiobenzaldehydes, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CSH}$, den ich nach Klinger's Vorschrift bereitete, mit der freien Base erhielt ich bei mässiger Wärme und 24 stündiger Einwirkungsdauer ein Oel, welches stickstoffhaltig war und beim Kochen mit Salzsäure in Bittermandelöl und salzsaures Hydroxylamin zerfiel. Dasselbe war in jeder Hinsicht identisch mit dem Benzaldoxim Petraczek's und war entstanden nach der Gleichung:



Somit reagiert Hydroxylamin auch auf Thiobenzaldehyd in derselben Weise wie auf sauerstoffhaltige Aldehyde.

Der Gedanke lag nahe, dass auch die Thioacetone durch diese Base angegriffen würden. Solche sind nun freilich bisher nicht bekannt, da sie sich, wenn gebildet, sogleich zu Molekülen von verdoppelter Formel umwandeln.

Ich stellte mir nach Wislicenus das Duplothioacetone ($C_4H_8S_2$) aus Aceton und Schwefelphosphor dar, überzeugte mich aber, dass diese Verbindung keine Reaktion mit Hydroxylamin giebt. Dieser Umstand ist begreiflich, wenn man dem Körper die Formel



zuschreibt. Denn dieselben lassen ihn gar nicht als ketonartig constituirt erscheinen.

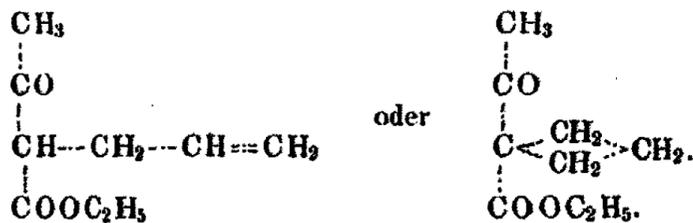
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. V. Meyer meinen innigsten Dank für seinen mir jederzeit in Rath und That geleisteten ausgezeichneten Beistand zu sagen.

Zürich, Juli 1883.

341. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Malonsäureäther.

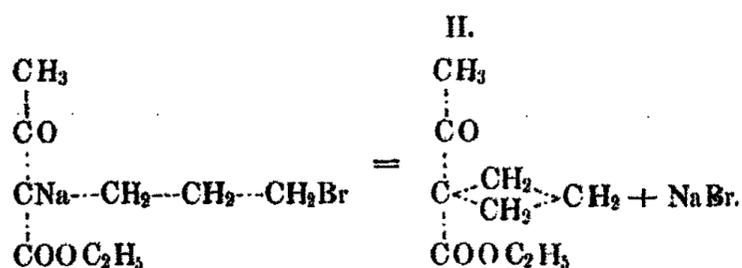
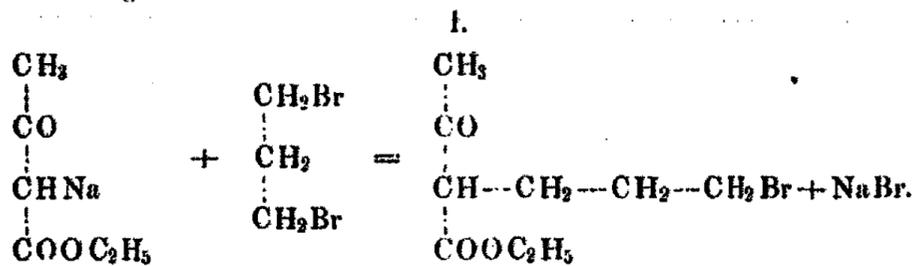
[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XVI, 208) über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther habe ich einen bei dieser Reaction entstehenden Aether kurz beschrieben, welcher durch Alkalien verseift werden kann. Nach dem Resultate der Analyse tritt hierbei ein Molekül Acetessigäther mit nur einem Molekül Trimethylenbromid zusammen, es kann daher die Substanz nur zwei Formeln besitzen, entweder



Die erstere entspricht einem Allylacetessigäther, die zweite enthält einen aus 4 Atomen Kohlenstoff gebildeten Ring. Das Verhalten hat nun gezeigt, dass der vorliegende Aether durchaus verschieden von dem Allylacetessigäther ist, so dass die zweite Formel als richtig

angenommen werden muss. Der Vorgang entspricht daher folgenden Gleichungen:



Der so entstandene Aether muss bei der Verseifung eine Säure liefern, von der man erwarten kann, dass sie entweder spontan durch Kohlensäureabspaltung in ein den viergliedrigen Ring enthaltendes Keton übergeht, oder doch wenigstens in ein solches übergeführt werden kann.

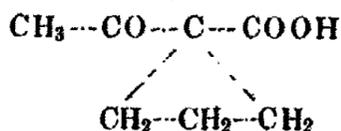
Das erste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme, für das Einwirkungsprodukt des Trimethylenbromids auf die Natriumverbindungen des Acet- und Benzoylessigäthers, das zweite zeigt, dass die Reaktion bei Anwendung von Malonsäureäther in demselben Sinne verläuft, und in dem dritten habe ich mich bemüht, den experimentellen Nachweis für die Existenz des aus den Formeln abgeleiteten viergliedrigen Kohlenstoffringes zu führen.

Was nun die Nomenklatur betrifft, so schlage ich vor, den Ring $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \end{array}$ »Tetramethylen« zu nennen, wodurch die nahen Beziehungen zu dem Trimethylenbromid angedeutet werden, ohne dass eine Verwechslung der Derivate dieses Ringes mit den Verbindungen der offenen Kette » $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ « zu befürchten wäre, weil man das dem letzteren entsprechende Bromid, z. B. Tetramethylenbromid, nennen kann, während einem gebromten Derivate des Ringes der Name gebromtes Tetramethylen zukäme. Es kann dies um so weniger Bedenken erregen, als die Auffindung einer offenen Tetramethylenkette nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse äusserst unwahrscheinlich ist. Nach dieser Nomenklatur würde also dem schon

beschriebenen Derivate des Acetessigäthers der Name Aether der Carbonsäure des Acetotetramethylens, und dem Keton der Name Acetotetramethylen zukommen, indem man der Einfachheit halber bei der Benennung von dem Ringe ausgeht, in derselben Weise wie man in neuerer Zeit auch bei der Nomenklatur von Benzolderivaten verfährt, wo ja auch das ältere Princip die wasserstoffärmeren Reste des Benzols mit dem Namen Phenyl, Phenylen u. s. w. zu belegen, verlassen worden ist.

I. Kapitel. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

Die in der ersten vorläufigen Mittheilung (loc. cit.) nur kurz beschriebene, durch die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther entstehende Carbonsäure des Acetotetramethylens,



ist jetzt einem eingehenderen Studium unterworfen worden.

Acetotetramethylen.

Die erste Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war die Abspaltung von Kohlensäure. Wie schon (loc. cit.) mitgetheilt, wirkt verdünnte Schwefelsäure in diesem Sinne auf die Säure ein, indessen wird das dabei gebildete Oel von dem Reagenz wieder weiter verändert, so dass von dieser Methode Abstand genommen werden musste. Eben so wenig gelang die Abspaltung der Kohlensäure durch Alkalien wegen der grossen Beständigkeit der Säure ihnen gegenüber.

So wird sie z. B. beim zwölfstündigem Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali nur wenig angegriffen und beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Selbst beim Erhitzen mit höchst concentrirtem, alkoholischem Kali zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160°, bleibt sie grösstentheils unverändert.

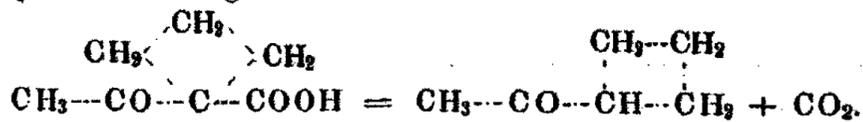
Dagegen führte die trockene Destillation zu dem erstrebten Ziel, wobei die Säure sehr leicht zersetzt wird, unter Kohlensäureabspaltung und Bildung eines leicht flüchtigen Oeles.

Um diese Produkte zu untersuchen, wurde in folgender Weise verfahren. Die über Schwefelsäure im Vacuum sorgfältig getrocknete Säure wurde in einem Fraktionskolben, welcher in Verbindung mit einem Kühler stand, im Oelbad bis auf 180° erhitzt. Schon bei 130° fand eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt und es destillirte ein leicht flüchtiges Oel über, unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes.

Das Destillat wurde mehrmals sehr vorsichtig fraktionirt, bis schliesslich eine bei 109—110° constant destillirende Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Ber. für
	I.	II.	
C	73.04	73.32	73.47 pCt.
H	10.34	10.46	10.20 »
O	16.62	16.22	16.33 »

Es war also das Acetyltetramethylen entstanden, welches aus der Säure durch die Abspaltung von Kohlensäure gebildet wird nach der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet eine leicht bewegliche, nach Campher riechende und mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit, die aber mit Natriumbisulfit keine Verbindung zu geben scheint.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumbenzoylessigäther.

Um Verbindungen der Tetramethylengruppe mit aromatischen Resten studiren zu können, wurde die Einwirkung von Trimethylenbromid auf den von Baeyer (diese Berichte XV, 2705) entdeckten Benzoylessigäther untersucht.

Zu diesem Zweck wurden 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit 20 g Benzoylessigäther versetzt. Hierauf wurden 21 g Trimethylenbromid zugegeben und das ganze auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe desselben mit Wasser verdünnt, nicht mehr alkalisch reagirte. Die von dem abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirte, alkoholische Lösung wurde zunächst durch Abdestilliren des Alkohols etwas eingeengt und dann nach der Abkühlung sofort mit einer Lösung von noch 2.5 g Natrium in Alkohol versetzt und bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt.

Die erste Substitution findet sehr schnell statt und ist in zwei Stunden bereits vollendet, während die zweite gewöhnlich 5—7 Stunden in Anspruch nimmt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde vom abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bekommt man ein braunefärbtes Oel, welches beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einem Krystallbrei allmählich erstarrt.

Um den Aether zu reinigen, wurde er zunächst auf einem Filter gesammelt und mit kleinen Quantitäten Aether vorsichtig gewaschen. Die so erhaltenen fast farblosen Krystalle wurden dann in Aether gelöst.

Lässt man jetzt diese Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so erhält man das Produkt rein in grossen farblosen Prismen. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Benzoyltetramethylens übereinstimmen.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	72.04	72.07	72.41 pCt.
H	7.13	6.98	6.89 »
O	20.83	20.95	20.69 »

Es schmilzt bei 59—60° und ist bei höherer Temperatur fast unzersetzt destillierbar.

In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich und krystallisiert namentlich aus den Lösungen in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin beim langsamen Verdunsten in grossen, dicken, schön ausgebildeten Prismen.

Carbonsäure des Benzoyltetramethylens.

Um diese Säure zu bekommen, wurde der oben beschriebene Aether mit einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Produkt wurde dann mit Wasser verdünnt, etwas unverseifter Aether durch Ausschütteln mit Aether entfernt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine feste Säure aus, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser auf einem Thonteller ausgebreitet wurde. Diese jetzt nur wenig gefärbte krystallinische Masse wurde dann in Aether gelöst, aus welcher Lösung beim Verdunsten die Säure in grossen sehr schönen Krystallen auskrystallisiert.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOH}$
C	70.25	70.59 pCt.
H	6.04	5.88 »
O	23.71	23.53 »

Es war also die Carbonsäure des Benzoyltetramethylens. Sie schmilzt bei 142—144° unter lebhafter Abspaltung von Kohlensäure.

In Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Ligroin ist sie leicht löslich, am besten krystallisirt sie aus den Lösungen in Aether oder Ligroin beim Verdunsten.

In Ammoniak und Alkalien ist sie leicht löslich. Die von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure befreite Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, das Silbersalz gut gewaschen und analysirt.

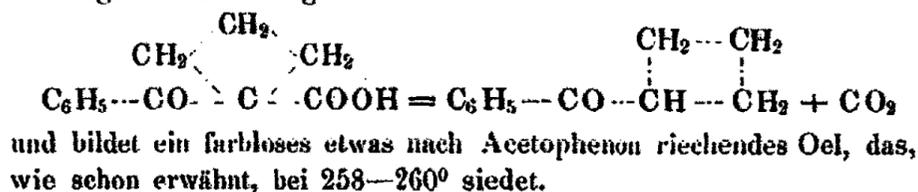
		Berechnet für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Gefunden		$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C---COO Ag}$
Ag	34.81	34.78 pCt.

Benzoyltetramethylen.

Zunächst wurden die Spaltungsprodukte der Carbonsäure der Benzoyltetramethylens untersucht, und zwar wurde dieselbe wie bei der Carbonsäure des Acetyltetramethylens zunächst in einem Oelbad so lange auf 210° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, und dann das zurückbleibende Oel fraktionirt. Es ging fast Alles zwischen 245—270° über. Diese Fraktion wurde dann, behufs Entfernung kleiner Quantitäten von Benzoësäure, in verdünntem alkoholischen Kali gelöst, mit Wasser wieder abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt, und dann weiter fraktionirt, bis schliesslich ein constant bei 258—260° siedendes Oel erhalten wurde, welches bei der Analyse mit der Zusammensetzung des Benzoyltetramethylens übereinstimmende Zahlen gab.

			Berechnet für
			$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH---CH}_2 \end{array}$
	Gefunden		
	I.	II.	
C	82.27	82.10	82.50 pCt.
H	7.56	7.69	7.50 »
O	10.17	10.21	10.00 »

Es entsteht aus der Carbonsäure des Benzoyltetramethylens nach der folgenden Gleichung:



In ätherischer Lösung nimmt es kein Brom auf. Erwärmt man die Lösung in Eisessig mit Brom, so verschwindet die Farbe desselben und es bilden sich ölige Substitutionsprodukte, die noch nicht rein erhalten worden sind.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther.

Da es nicht gelungen war, die Acetyl- resp. Benzoylgruppe aus den Carbonsäuren von Acetyl- oder Benzoyltetramethylen mit Alkalien oder Säuren abzuspalten, und auf diese Weise zu einer Monocarbonsäure des Ringes zu kommen, schien es möglich, dass bei der Anwendung von Malonsäureäther statt Acetyl- oder Benzoylessigäther, dieses Ziel leichter erreicht werden könnte. Die Erwartungen wurden vollständig erfüllt.

Merkwürdiger Weise verläuft die Reaktion viel besser, wenn man statt zuerst ein Natriumatom und dann ein zweites einzuführen, wie beim Acetessigäther beschrieben wurde, Trimethylenbromid direkt auf die Dinatriumverbindung einwirken lässt und zwar giebt das folgende Verfahren die besten Resultate.

5.8 g Natrium wurden in 60 g absolutem Alkohol gelöst, und nach der Abkühlung mit einem Gemisch von 20 g Malonsäureäther und 25 g Trimethylenbromid versetzt, und das Ganze so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe desselben mit Wasser verdünnt keine alkalische Reaktion mehr zeigte.

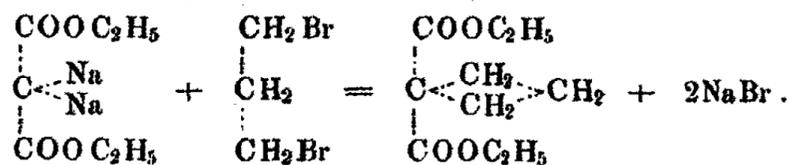
Hierauf verdünnt man mit Wasser und schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus.

Bei der Destillation des nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Oeles geht zuerst etwa die Hälfte zwischen 190—235° über.

Leider bleibt ein sehr beträchtlicher Rückstand zurück. Beim oft wiederholten Fraktioniren des bei 190—235° siedenden Oeles, bekommt man schliesslich eine Fraktion, welche constant bei 223—225° siedet, und folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

	Gefunden	Ber. für
		$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	59.50	60.00 pCt.
H	8.10	8.00 "
O	32.40	32.00 "

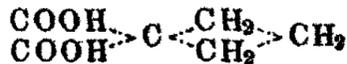
Es war also der Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens, welcher aus der Dinatriumverbindung des Malonsäureäthers nach der folgenden Gleichung entsteht:



Es ist ein wasserhelles nach Campher riechendes Oel, welches, wie schon erwähnt, bei 223—225° siedet.

Dicarbonsäure des Tetramethylens.

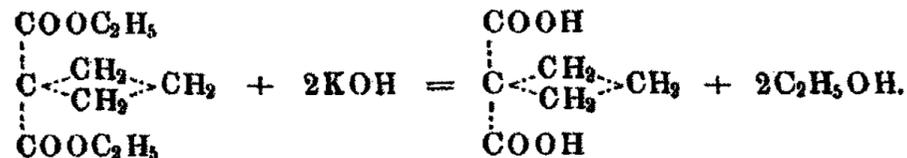
Alkoholisches Kali verseift den eben beschriebenen Aether sehr leicht, und zwar ist die Reaktion so heftig, dass wenn man den letzteren mit concentrirtem alkoholischem Kali mischt, die Masse sich bis zum Sieden des Alkohols erwärmt. Nach viertelstündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige Säure zurück, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Um die Säure von Spuren beigemengten Oeles zu befreien, wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet, und auf diese Weise rein erhalten. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmten.

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄
C	49.95	50.00 pCt.
H	5.90	5.56 »
O	44.15	44.44 »

Diese Dicarbonsäure des Tetramethylens entsteht aus dem Aether nach der folgenden Gleichung:



Sie schmilzt bei 154—156° unter Kohlensäureentwicklung. In Aether und Benzol sehr leicht löslich, ist sie dagegen in Chloroform und Ligroin nahezu unlöslich, so dass die Lösung in Benzol auf Zusatz von Ligroin die Säure fast vollständig wieder absetzt. Aus der Lösung in Aether oder Benzol krystallisirt die Säure beim Verdunsten in glänzenden Prismen. Wie bei den meisten substituirten Malonsäuren löst sich die Säure in Wasser ausserordentlich leicht auf. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen farblosen Nadeln, beim Verdunsten der Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak über Schwefelsäure in vacuo. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten. Eine Verbrennung desselben gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für	$\begin{array}{c} \text{COOAg} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \end{array} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOAg} \end{array}$
C	20.02		20.11 pCt.
H	1.94		1.68 »
Ag	60.00		60.33 »

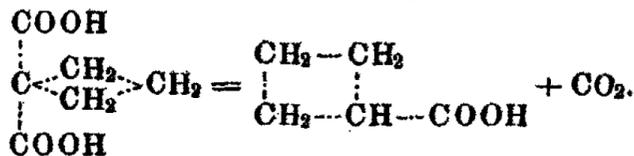
Monocarbonsäure des Tetramethylens.

Um diese Säure zu bekommen, wurde die Dicarbonsäure des Tetramethylens im Oelbad auf 210° erhitzt. Es entwickelte sich reichlich Kohlensäure, während ein farbloses, etwas nach Buttersäure riechendes Oel überdestillirte. Es blieb fast kein Rückstand zurück. Das Destillat wurde zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen, und zwar ging fast alles schon bei der ersten Destillation zwischen 190—200° über.

Nach oft wiederholtem Fractioniren bekam man ein bei 193—195° constant siedendes Oel, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die mit der Formel der Monocarbonsäure des Tetramethylens übereinstimmen.

	Gefunden		Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array}$
	I.	II.		
C	60.30	59.74		60.00 pCt.
H	8.19	8.31		8.00 »
O	31.51	31.95		32.00 »

Dieselbe entsteht aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



Sie bildet ein bei 193—195° constant siedendes Oel, dessen Geruch etwas an den der hochsiedenden Fettsäuren erinnert.

Sie ist in Wasser schwer löslich, dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. leicht. Das Silbersalz wurde wie gewöhnlich aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt und bildet einen in Wasser schwer löslichen, weissen Niederschlag. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOAg} \end{array}$
C	28.98		28.98 pCt.
H	3.46		3.38 »
Ag	52.23		52.17 »
O	15.33		15.47 »

Das Calciumsalz erhält man sehr leicht beim Kochen mit Kreide und Wasser. Beim Abfiltriren und Eindampfen bekommt man eine syrupartige Lösung des Calciumsalzes, welches beim Kochen über Schwefelsäure in vacuo sehr schön krystallisirt. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes gab:

	Gefunden		Ber. für	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ca}$
Ca	I.	II.		
	16.88	16.82		

Dieses Calciumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt in Nadeln beim Verdunsten über Schwefelsäure in vacuo.

Ueber das Vorhandensein des Tetramethylens in den beschriebenen Verbindungen.

In der Einleitung ist gesagt worden, dass die oben beschriebenen Verbindungen keine Allylderivate sind, sondern einen geschlossenen Ring — das Tetramethylen — enthalten. Die Beweise dafür sind folgende:

1. Zunächst sind die physikalischen Eigenschaften der isomeren Glieder beider Reihen gänzlich verschieden. In den folgenden Tabellen gebe ich eine Zusammenstellung der Siedepunkte und Schmelzpunkte der Tetramethylenverbindungen und der entsprechenden Allylverbindungen.

a) Siedepunkte.

Aether der Carbonsäure des Acetyltetramethylens	223—225°	Allylacetessigäther	206°
Acetyltetramethylen	109—110°	Allylacetone	128—130°
Benzoyltetramethylen	258—260°	Allylacetophenon	235—238°
Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens	223—225°	Allylmalonsäureäther	219—221°
Monocarbonsäure des Tetramethylens	193—195°	Allylessigsäure	183°

b) Schmelzpunkte.

Aether d. Carbonsäure des Benzoyltetramethylens	59—60°	Allylbenzoylessigäther	flüssig
Carbonsäure des Benzoyltetramethylens	142—144°	Allylbenzoylessigsäure	122—125°
Dicarbonsäure des Tetramethylens	154—156°	Allylmalonsäure	103°

Dass in diesen Verbindungen nur ein Molekül Trimethylenbromid mit einem Molekül Acetessigester u. s. w. zusammentritt, ist durch eine Dampfdichtebestimmung, welche in der ersten vorläufigen Mittheilung publicirt wurde, bewiesen.

2. Ferner zeigen die von Acet- und Benzoylessigäther abgeleiteten Verbindungen eine grosse Beständigkeit beim Verseifen mit Alkalien, während die isomeren Allylverbindungen dabei gänzlich zerfallen.

Der Allylacetessigäther wird beim Kochen mit verdünntem Kali sofort in Allylessigsäure, Allylacetone und Kohlensäure gespalten, ohne dass das Zwischenprodukt Allylacetessigsäure bis jetzt isolirt werden konnte, während selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr, mit einem Brei von Kali und Alkohol auf 150°, die der Allylacetessigsäure entsprechende Carbonsäure des Tetramethylens fast unangegriffen bleibt.

In derselben Weise unterscheidet sich die Carbonsäure des Benzoyltetramethylens von Allylbenzoylessigsäure durch seine Beständigkeit gegen Alkalien. Verseift man den Aether der ersteren durch Kochen mit Kali, so entsteht die entsprechende Säure, während Allylbenzoylessigäther bei gleicher Behandlung nur Benzoësäure liefert.

3. Endlich addiren die Allylverbindungen Brom, während die Tetramethylen-derivate nur Substitutionsprodukte liefern.

Benzoyltetramethylen in Eisessig gelöst nimmt Brom sehr schwer auf, erst beim Erwärmen verschwindet die Farbe des Broms unter Bromwasserstoffentwicklung, während Allylacetophenon natürlich sofort 2 Atome Brom addirt.

Allylmalonsäure nimmt direkt 2 Atome Brom auf, dagegen wird die Dicarbonsäure des Tetramethylens von Brom in ätherischer Lösung fast unangegriffen, nur nach längerem Stehen im Sonnenlicht verschwindet das Brom unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung.

Die im Obigen versuchte Charakterisirung der Tetramethylenverbindungen ist insofern noch unvollständig, als das Tetramethylen selbst noch nicht isolirt ist, und auch noch keine Versuche vorliegen, welche zeigen, dass durch Sprengung des Ringes eine offene viergliedrige Kette entsteht, indessen hoffe ich durch eine weitere Verfolgung des Gegenstandes diese Lücke auszufüllen.

Ferner bin ich damit beschäftigt mittelst Aethylenbromid, Dichlorhydrin u. s. w. ähnliche Ringschliessungen zu bewerkstelligen.

Für die mir bei diesen Arbeiten stets gewährte Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Adolf Baeyer hiermit meinen herzlichsten Dank aus. Auch Hrn. Bernhart, der mich bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchungen bestens unterstützte, bin ich zu Dank verpflichtet.

342. E. und H. Salkowski: Zur Abwehr gegen Herrn
L. Brieger.¹⁾

(Eingegangen am 5. Juli.)

Die Untersuchungen über die Zersetzungs Vorgänge des Eiweiss durch die Lebensthätigkeit der Bacterien zeigen, je weiter sie fortschreiten, immer mehr, um wie ausserordentlich verwickelte Vorgänge es sich dabei handelt, wie mannigfach und von den begleitenden Umständen abhängig die Produkte dieser Zersetzungen sind. Und doch sind dabei zunächst nur diejenigen häufiger vorkommenden Bacterienformen in Betracht gezogen worden, welche durch sog. spontane Aussaat entstehen oder den Versuchsmaterialien äusserlich anhaften. Eine weitere Reihe von Substanzen lässt sich erwarten, wenn man bestimmte Bacterien-Arten, namentlich die krankheitserzeugenden zur Untersuchung heranziehen wird, indem man sie in die vorher von allen Keimen befreiten, mit Nährsalzen versehenen Eiweiss- resp. Peptonlösungen hineinsät.

Gegenüber diesem enormen Umfang des Untersuchungsgebietes wäre es fast absurd, sich »die Fäulniss« als Untersuchungsgebiet reserviren zu wollen. In der That haben wir auch niemals die Untersuchung der Fäulnissprodukte als »unser eigenstes« Untersuchungsgebiet bezeichnet, wie Herr Brieger behauptet. Lediglich zur Motivirung unserer vorläufigen Mittheilung auf S. 1191 dieser Berichte haben wir gesagt, dass die Mittheilungen von Herrn Brieger in der Physiologischen Gesellschaft unser Arbeitsfeld zu streifen schienen, d. h. diejenigen Arbeiten, mit denen wir gerade beschäftigt waren. Es ist uns nicht entfernt eingefallen, dieses Arbeitsgebiet als das unserige zu bezeichnen, in dem Sinne, dass es irgend Jemand verwehrt wäre, sich gleichfalls auf demselben zu bewegen. Wir bestreiten daher auch nicht im Geringsten, dass die Arbeiten von Herrn Brieger über die Fäulnissalkaloide eine Fortsetzung derjenigen Untersuchungen ist, mit welchen Herr Brieger sich seit einer Reihe von Jahren — seien es nun 6, 7 oder 8²⁾, wie Herr Brieger sagt — beschäftigt.

In diesem Punkt befinden wir uns also in vollständiger Uebereinstimmung. Herr Brieger knüpft nun aber an diese Erklärung über die Unabhängigkeit seiner Untersuchungen eine Reihe schwerer Beschuldigungen, welche wir mit Entschiedenheit zurückweisen müssen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1406.

²⁾ Die erste Mittheilung an Herrn Brieger, die man hierher rechnen kann, ist unter Leitung von Nencki ausgeführt und betrifft die flüchtigen Bestandtheile der Faeces. Sie erschien 1877. Diese Berichte X, S. 1027.



Herr Brieger sagt:

»Dass E. und H. Salkowski nunmehr, wo klar greifbare Ergebnisse dieser Untersuchungen vorliegen, mit Publikationen über diesen Gegenstand hervortreten, ist an sich nicht wunderbar, noch ist es neu. Ähnliches hat sich schon öfter ereignet.«

Wir müssen uns leider versagen, unsere Ansicht über den Charakter dieser völlig unbegründeten Aeusserungen auszusprechen, die uns mit einem schweren Vorwurf belasten würden, wenn sie wahr wären.

Die Aufklärung des Sachverhaltes im vorliegenden Falle ist eine so einfache, dass sie Herrn Brieger nicht entgehen konnte.

Wir sind seit mehreren Jahren beschäftigt, das Material zu einer grösseren Abhandlung über die Fäulnisprodukte des Eiweiss zu sammeln, wie wir bereits in der Zeitschr. f. physiol. Chem. VII, S. 451, erklärt haben, Herr Brieger also wissen wird. Es lag nicht in unserer Absicht, das, was wir Neues gefunden, sofort mitzuthemen, wenn es nur von geringerem Interesse ist, weil dadurch die ausführlichere Arbeit allzusehr des Originalen beraubt würde. Selbstverständlich sind wir genöthigt von diesem Princip abzugehen, sobald uns das, was wir gefunden, durch eine Mittheilung von anderer Seite her gefährdet erscheint. Dieser Fall schien uns hier vorzuliegen. Wir publicirten, als von Herrn Brieger Andeutungen vorlagen, um uns die Unabhängigkeit des von uns Gefundenen auf alle Fälle zu sichern — eine Vorsicht, die uns nach früher gemachten Erfahrungen durchaus geboten erschien. Im vorliegenden Fall erwies sich diese Vorsicht freilich als überflüssig, denn unsere Substanz hat mit den Fäulnisalkaloiden von Herrn Brieger nichts zu thun und wir hätten die in Rede stehende Publikation aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst überhaupt nicht gemacht, wenn bereits greifbare Resultate von Herrn Brieger vorgelegen hätten, denn in diesem Falle würde jeder Grund zu einer Beschleunigung unserer Mittheilung gefehlt haben.

Derselbe Vorwurf der Ausbeutung eines Gebietes, auf welchem die Arbeiten Anderer Resultate erwarten liessen, kehrt noch einmal in verallgemeinerter Form wieder. Herr Brieger sagt:

»Ich erinnere daran, dass die Herren E. und H. Salkowski sich auf diesem Gebiet (sc. die Untersuchung der Fäulnis) gerade in einem Moment ausgebreitet haben, wo von anderer Seite her 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.«

Also Herr Brieger »erinnert daran«, wie an eine bekannte Thatsache! Ja, er geht soweit, zu behaupten, dass unsere (angebliche) Meinung, die Fäulniss sei ein uns zukommendes Untersuchungsgebiet, schon »von mehreren Seiten widerlegt sei.« Alles ohne Beleg!

Diesen Behauptungen gegenüber erscheint es mir unvermeidlich, auf die Entstehungsgeschichte der von meinem Bruder und mir gemeinsam ausgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der Fäulniss näher einzugehen.

Der Anstoss zu unseren Untersuchungen gab eine Beobachtung, die ich im Sommer 1876¹⁾ machte, also zu einer Zeit, wo weder das Skatol entdeckt war, noch Jemand ahnen konnte, dass Baumann das Phenol unter den Spaltungsprodukten des Eiweiss auffinden werde. Beides geschah etwa ein halbes Jahr später.

Ich fund damals, dass in solchen Erkrankungen, bei denen man nach den Untersuchungen von Nencki und Jaffe eine vermehrte Fäulniss im Darmkanal schon damals annahm und annehmen musste, der Harn eine gegen die normale spurenweise Ausscheidung enorm vermehrte Quantität Phenol resp. Phenolschwefelsäure enthielt. In einem dieser Fälle und zwar in dem zuerst untersuchten, enthielt der Harn gleichzeitig eine grosse Quantität Benzoësäure, welche bei weitgetriebener Destillation des Harns mit Salzsäure das ganze Kühlrohr erfüllte. Dieses Zusammentreffen von Indican, dessen Zunahme in dem Harn solcher Kranken von Jaffe nachgewiesen war, Phenol und Benzoësäure führte mich auf den Gedanken, dass die Benzoësäure wohl gleichfalls durch Fäulniss im Darmkanal gebildet sein könne. Der Vergleich mit den grossen Pflanzenfressern, deren Harn gleichfalls durch diese drei Substanzen charakterisirt ist, lag auf der Hand. Weitere Untersuchungen des Harns von solchen Kranken liessen nun freilich eine derartige Zunahme der Benzoësäure nicht erkennen und die oben erwähnte Beobachtung klärte sich bei näherer Nachforschung in unerwarteter Weise auf: es ergab sich, dass der Kranke, von dem der Urin stammte, sub finem vitae Benzoësäure als Medikament erhalten hatte. Auch meine Versuche künstlich durch Unterbindung des Darmkanals an Hunden eine Steigerung der Ausscheidung von Benzoësäure durch den Harn bei diesen Thieren herbeizuführen²⁾, hatten keine ganz beweisenden Resultate.

Der Gedanke war indessen einmal gegeben und trotz des erwähnten Misserfolges hielt ich es für der Mühe werth, Fäulnissversuche hierüber anzustellen, für welche Nencki die Wege geebnet

¹⁾ Centralbl. für die med. Wissensch. 1876, S. 818.

²⁾ Virchow's Arch., Bd. 73, S. 421.

hatte¹⁾. Die Aussicht, auf diesem Wege zum Ziel zu kommen, schien darum nicht ganz ausgeschlossen, weil Nencki die Untersuchung nicht speciell auf die etwaige Entstehung von Benzoësäure bei der Fäulnis gerichtet hatte.

Ich wählte zu diesen ersten Versuchen Hornsubstanz, trotzdem sie sehr schwer fault, weil diese bekanntlich viel Tyrosin liefert, man also, meiner Ansicht nach, am ehesten ein positives Resultat erwarten konnte²⁾. Meine Voraussetzung wurde nicht getäuscht; es fand sich zwar nicht Benzoësäure, wohl aber ein Homologes derselben, die Phenyllessigsäure, später auch Hydrozimmtsäure, welche sich dann in der That als die Vorstufe der Benzoësäure im Thierkörper erwies. — Dass ich diese Entstehungsgeschichte der Fäulnisarbeiten bisher nicht mitgetheilt habe, erklärt sich daraus, dass sie an sich für den Leser ohne Interesse ist. Der Gedankengang geht aber u. A. aus den oben erwähnten Versuchen hervor, die Quantität der ausgeschiedenen Hippursäure beim Hund zu vermehren durch die Unterbindung des Darmkanals, welche Operation eine Steigerung der Fäulnisvorgänge im Darm zur Folge hat.

Es gelang mir, für die Fortsetzung der Untersuchungen meinen Bruder zu interessiren. Im Verlauf derselben fand sich manches, was der Mittheilung in diesen Berichten werth erschien und die Arbeit erweiterte sich unter den Händen mehr und mehr zu einer Untersuchung der Fäulnisprodukte überhaupt. Wer die tädöse Natur des Rohmaterials kennt, wird die möglichst vollständige Ausnutzung desselben nach allen Richtungen hin verständlich finden. Dabei konnten allerdings mancherlei Berührungen mit den Arbeiten anderer Forscher nicht ausbleiben, welche z. Th. von anderen Gesichtspunkten ausgegangen waren; wir haben uns stets auf's redlichste bemüht, Jedem gerecht zu werden.

Diese »Ausbreitung« auf dem Gebiete der Fäulnis lag also in der naturgemässen Entwicklung der Dinge, sie ist durch keinerlei verheissungsvoll winkende Siegespreise, die auf dem Forschungsgebiete Anderer lagen, gefördert worden. Von »vorangegangenen Untersuchungen über die Entstehung aromatischer Substanzen im Thierkörper«, aus denen der geringste Fingerzeig für die Aufsuchung neuer Fäulnisprodukte entnommen werden konnte, ist uns nichts bekannt.

Berlin, 1. Juli 1883.

Die vorstehenden Erklärungen meines Bruders sind, soweit sie denselben nicht persönlich betreffen, auch in meinem Namen abgegeben,

¹⁾ Nencki's hervorragende Verdienste auf diesem Gebiet habe ich stets anerkannt.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. II, 420.

wie aus der Form der Erklärungen hervorgeht; ich brauche daher mein Einverständniss mit denselben nicht besonders zu constatiren.

Nicht für Hrn. Brieger, sondern für diejenigen Fachgenossen, welche sich für den Gegenstand interessiren sollten, will ich nur noch hinzufügen, dass die in dem angegriffenen Artikel beschriebenen Eigenschaften des von uns aufgefundenen Körpers, trotz der Bemühungen des genannten Herrn, dieselben als ziemlich werthlos hinzustellen, genügen, um die Verschiedenheit der Verbindung von den damals bekannten Amidovaleriansäuren zu erweisen. Auch die neuerdings von Schulze und Barbieri¹⁾ in den Lupinenkeimlingen aufgefundene Amidovaleriansäure besitzt andere Eigenschaften, als unsere Verbindung.

Münster i/W., 1. Juli 1883.

343. August Bernthsen und Fritz Bender: Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen; Synthese der Acridine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Von den Nitrilbasen, welche nach einer vor einigen Monaten erschienenen Mittheilung des Einen von uns²⁾ synthetisch durch Erhitzen einer organischen Säure mit einem aromatischen Amin unter Zusatz von Chlorzink dargestellt werden können, ist besonders die Base $C_{19}H_{13}N$, welche aus Benzoësäure und Diphenylamin dargestellt wurde und deren sonstige Bildungsweisen theilweise schon früher³⁾ besprochen worden sind, von uns einem näheren Studium unterworfen worden.

Wir sind nunmehr im Stande, dieselbe als Phenylacridin, und die aus Eisessig und Diphenylamin entstehende, von E. Besthorn und O. Fischer⁴⁾ dargestellte Base, $C_{14}H_{11}N$, als Methylacridin zu bezeichnen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 353.

²⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XVI, 767.

³⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XV, 3011; Ann. Chem. Pharm. 192, 19 ff.

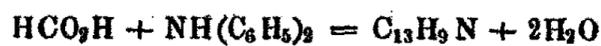
⁴⁾ E. Besthorn und O. Fischer, diese Berichte XVI, 68; vgl. daselbst A. Bernthsen, pag. 768; Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

Es wurde schon in der vorher bezeichneten Mittheilung des Einen von uns angegeben, »dass auch ein Gemisch von Ameisensäure und Diphenylamin, sowie fertig gebildetes Formyldiphenylamin, $\text{HCO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ beim Erhitzen mit Chlorzink (leider nur in geringer Menge) eine Base geben, welche durch einen äusserst brennenden Geschmack ausgezeichnet ist. Sie bildet ein leicht lösliches, salzsaures Salz und ein gelb(grün)es Platinsalz, und wird aus der Lösung des ersteren durch Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver abgetrennt. Vorläufige Analysen lassen darauf schliessen, dass sie der Base $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ analog zusammengesetzt ist und somit die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ besitzt«.

Leider ist diese Base, wie das ja bei der bekannten leichten Zersetzbarkeit der Ameisensäure durch wasserentziehende Mittel nicht anders erwartet werden kann, bisher nur in geringer Menge erhalten worden. Immerhin aber erscheint ihre Zusammensetzung durch die Analysen des Platinsalzes:

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.51; 24.94	25.34 pCt.
C	40.49	40.65 »
H	2.59	2.60 »

und durch ihre Bildungsweise, welche durch die Gleichung:



auszudrücken ist, schon genügend sicher gestellt. Das Kohlenstoffatom der Ameisensäure ist zur Bildung der Base erforderlich, da Diphenylamin allein mit Chlorzink sie nicht liefert.

Es hat sich nun das interessante Resultat ergeben, dass diese Base, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$, identisch ist mit dem Acridin, jener aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheeres von Caro und Graebe¹⁾ gewonnenen Base, welche durch die scharfe Wirkung (besonders ihrer Dämpfe) auf die empfindlicheren Theile der Haut und auf die Athmungsorgane ausgezeichnet ist und durch ihre neuerdings²⁾ von ihren Entdeckern ausgeführte Oxydation zu einer Chinolindicarbonsäure besonderes Interesse gewonnen hat. Die vergleichende Untersuchung hat über diese Identität keinen Zweifel gelassen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

²⁾ Diese Berichte XIII, 99.

	^a C ₁₃ H ₉ N	Acridin
Freie Base		
Schmelzpunkt	105 ¹ ° — 106 ¹ ° ¹⁾	107°
Krystallisirt aus heissem Wasser in	breiten Nadeln	breiten Nadeln
Löslich in kaltem Wasser	sehr wenig, mit bläulicher Fluoreszenz	sehr wenig, mit bläulicher Fluoreszenz
Mit Wasserdämpfen . .	flüchtig	flüchtig
Geschmack und Geruch der Dämpfe	brennend, resp. stechend	brennend, resp. stechend
Salzsaures Salz		
Krystallform	gelbe Blätter	gelbe Blätter oder Säulen
Löslich in Wasser . .	leicht, mit blaugrüner Fluoreszenz	leicht, mit blaugrüner Fluoreszenz
Platinchlorid giebt . .	gelben, krystall., schwer löslichen Niederschlag	gelben, krystall., schwer löslichen Niederschlag
Quecksilberchlorid giebt	gelben, krystall. Niederschlag	gelben, krystall. Niederschlag
Kaliumbichromat giebt .	gelben Niederschlag	gelben Niederschlag
Jod-Jodkalium giebt .	braunrothen Niederschlag	braunrothen Niederschlag

Wenn man somit zur Ansicht geführt wird, das Acridin könne die Formel C₁₃H₉N, nicht C₁₂H₉N, besitzen, so wird diese Vermuthung energisch gestützt durch das von Graebe und Caro untersuchte Verhalten des Acridins gegen Kaliumpermanganat. Wenn man bedenkt, dass bei der Oxydation des Naphtalins und Chinolins zu Benzol- resp. Pyridindicarbonsäure zwei CH-Gruppen abgespalten und 4 Sauerstoffatome eingeführt werden, und dass die Oxydation des Acridins sehr wahrscheinlich in analoger Weise verläuft, so gelangt man durch Subtraktion von 4 Sauerstoffatomen und Addition von C₂H₂ von (resp. zu) der Formel der Acridinsäure, C₉H₅N(CO₂H)₂ gleich C₁₁H₇NO₄, zur Formel C₁₃H₉N für das Acridin. Bei Annahme letzterer Formel wäre die Analogie in den Oxydationsverhältnissen eine vollständige und das Acridin würde zum Chinolin in demselben Verhältniss stehen wie letzteres zum Pyridin.

¹⁾ Einmal aus heissem Wasser krystallisirt.

Diesen Schlussfolgerungen, welche zur Formel $C_{13}H_9N$ hindrängen, stehen die Analysen von Graebe und Caro entgegen¹⁾, welche Forscher durch ausführliche Untersuchungen die Formel $C_{12}H_9N$ für das Acridin als wahrscheinlichste hingestellt haben. Es ist nicht zu verkennen, dass viele der von ihnen mitgetheilten Analysen besser zur Formel $C_{12}H_9N$ als zu $C_{13}H_9N$ passen. Allein es finden sich auch verschiedene Zahlen, bei welchen das Umgekehrte gilt. Es zeigt dies die folgende Zusammenstellung:

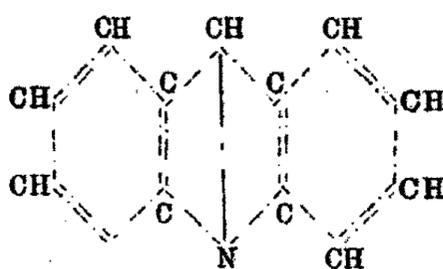
	Freie Base			Salzsaures Salz		Sulfat		Chro-	Platin-	
	C	H	N	C	Cl	C	S	mat	salz	
Berechnet für $C_{12}H_9N$	86.23	5.39	8.98	65.01	16.03	64.00	7.11	18.30	26.15	
gefunden	86.45	5.29	7.79	65.56	16.06	63.80	7.09	18.09	26.31	
	86.51	5.48	8.09		15.31		6.74			17.96
					15.13					
berechnet für $C_{13}H_9N$	87.15	5.03	7.82	66.80	15.21	65.83	6.75	17.65	25.32	

Wir erlauben uns nicht, eine Ansicht auszusprechen über die Ursachen, welche die Abweichungen dieser analytischen Resultate von denjenigen bedingt haben, welche man nach der Acridinformel, zu welcher wir gelangt sind, erwarten muss. Die erneute Untersuchung des Theeracridins wird diesen Punkt vielleicht schon aufklären. Immerhin sei als auf einen zur Erklärung beitragenden Punkt darauf hingewiesen, dass nach Graebe und Caro die Salze des Acridins eine gewisse Tendenz zur Dissociation zeigen.

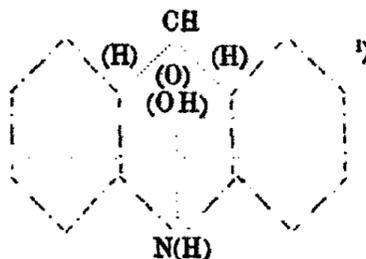
Durch die von uns aufgestellte Formel des Acridins, $C_{13}H_9N$, tritt diese Base in nahe Beziehung zum Anthracen, und man kann sie von letzterem derart abgeleitet denken, dass eine seiner CH-Gruppen durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, genau so wie man Pyridin vom Benzol, Chinolin vom Naphtalin ableiten kann. Dass diese gegen Stickstoff zu ersetzende (CH-) Gruppe eine von jenen zweien sein wird, welche die beiden Benzolkerne des Anthracens mit einander verbinden, erscheint nach der Bildungsweise des Acridins nicht zweifelhaft; dasselbe erhält

daher die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ | \\ \text{N} \end{array} C_6H_4$ gleich

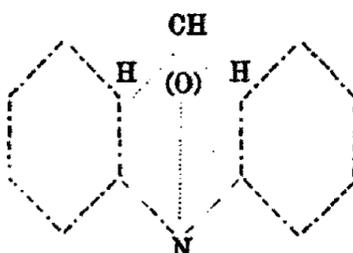
¹⁾ L. c.



und seine Bildung ist durch folgendes Schema zu erklären:



Dass in der That die Mittelgruppe ein Kohlenstoff- und Stickstoffatom in direkter Bindung enthalten wird, geht hervor aus der Bildung des Acridins aus dem Formyldiphenylamin, welches diese Bindung schon enthält, durch Austritt von Wasser:



¹⁾ Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Formel $C_{13}H_9N$ einer ganzen Anzahl von aromatischen Basen zukommt. Es besitzen diese Zusammensetzung das Benzophenylnitril, sodann besonders die beiden Naphtochinoline, von welchen die α -Verbindung nach Skraup mit dem Phenanthren in Parallele gestellt werden kann.

Zu den wichtigsten Mutterkohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe:

C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$(C_{18}H_{12})$
Benzol	Naphtalin	Anthracen u. Phenanthren	Reten

sind nunmehr parallele Basen bekannt, welche durch Ersatz von CH gegen N aus jenen entstehen:

C_5H_5N	C_9H_7N	$C_{13}H_9N$	$C_{17}H_{11}N$
Pyridin	Chinolin	Acridin; α - und β -Naphtochinolin (Phenanthridin)	Anthracenchinolin Phenanthrenchinolin

und durch Wiederholung des gleichen Schrittes resultirt die Reihe:

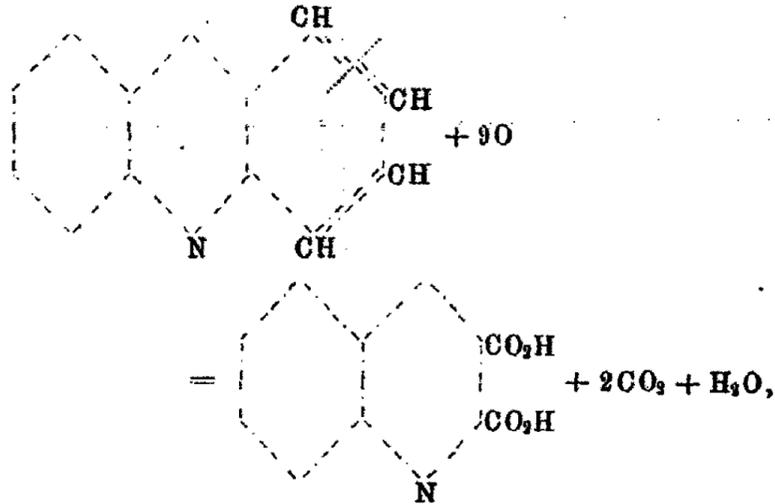
$(C_4H_4N_2)$	$C_8H_6N_2$	$C_{12}H_8N_2$	$(C_{16}H_{10}N_2)$
	Cinnolin	Phenanthrolin	

welche sich seit Kurzem zu erschliessen beginnt.

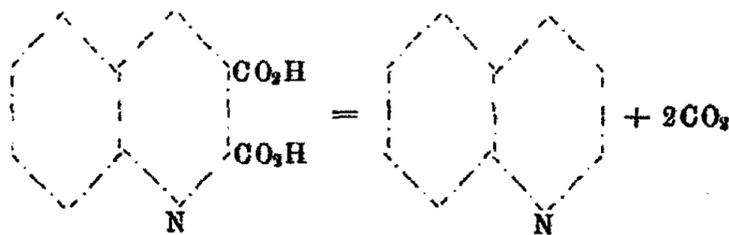
Das von Graebe und Caro¹⁾ durch Oxydation des Acridins mit Permanganat und Eisessig erhaltene Keton wird mithin etwa die

Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C_6H_4$ oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(OH) \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_4$ besitzen.

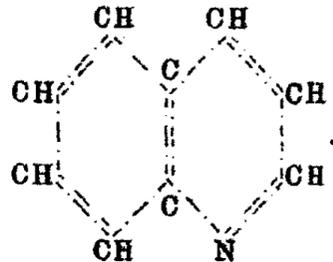
Ein ganz besonderes Interesse gewinnt nunmehr die Bildung von Chinolin aus Acridin, welche den üblichen Vorstellungen über die Chinolin- und Naphtalinoxydation entsprechend folgendermaassen vor sich gehen würde:



und

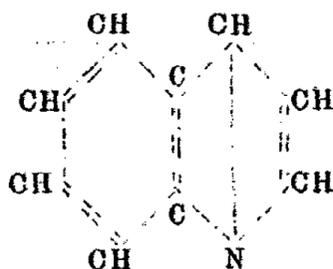


Folgt man aber dieser Betrachtungsweise, so würde für das Chinolin nicht die jetzt gebräuchliche Formel:



¹⁾ L. c.

sondern die folgende:



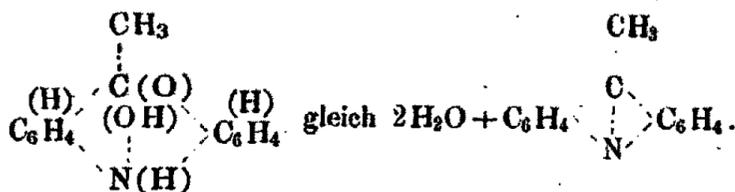
resultiren, es sei denn, dass die auf der rechten Hälfte letzteren Schemas wiedergegebene Atomgruppierung sich bei der Destillation der Acridinsäure mit Kalk in die möglicherweise beständigere dem Kekulé'schen Benzolschema entsprechende Gruppierung, wie sie ersteres Schema enthält, umwandle. Es versteht sich von selbst, dass eine derartige neue Betrachtungsweise des Pyridinkerns des Chinolins auch zu einer entsprechend modificirten Pyridinformel u. s. w. führen könnte. Eine weitere Discussion dieser Frage sei bis auf eine spätere Gelegenheit verspart, so verlockend sie auch im Anschluss an das Mitgetheilte erscheinen mag.

Methylacridin. Die aus Diphenylamin und Eisessig resultirende Base $C_{14}H_{11}N$ hat sich bis jetzt als dem Acridin in jeder Beziehung ähnlich erwiesen, so dass an der Analogie ihrer chemischen Constitution nicht wohl gezweifelt werden kann. Wir haben sie mittlerweile selbst dargestellt. Schon ihr Geruch z. B. beim Erhitzen mit Wasser ist dem des Acridin sehr ähnlich, die Niederschläge mit Metallsalzen, die Löslichkeit einiger dargestellten Salze entsprechen einander völlig; die blaugrüne Fluorescenz der salzsauren u. s. w. Lösungen ist fast dieselbe, die Löslichkeit in Wasser bei $C_{14}H_{11}N$ geringer als bei $C_{13}H_9N$ (siehe die später folgende Tabelle). Wie das Acridin lässt sie sich zu einer krystallisirbaren Hydroverbindung umwandeln, welche durch Oxydation mit z. B. concentrirter Salpetersäure wieder die Base liefert. So wie das Acridin durch Permanganat oxydirt wird zu Chinolindicarbonsäure, erhält man durch Oxydation der Base $C_{14}H_{11}N$, welche allerdings ausserordentlich langsam vor sich geht, eine syrupförmige (oder, wenn fest, in Wasser sehr leicht lösliche) Säure, deren mit Ammoniak neutralisirte Lösung nicht mit Chlorcalcium oder essigsauerm Kupfer, wohl aber mit Chlorbaryum, Bleinitrat oder Silbernitrat fast weisse Niederschläge giebt. Die Analyse des Silbersalzes führt mit genügender Annäherung zur Formel einer Chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(COOH)_3$:

Ber. für $C_{19}H_4NO_6Ag_3$		Gefunden	
Ag	55.67	54.16	— pCt.
C	24.18	—	23.33 — „
H	0.69	—	1.57 ¹⁾ 0.69 > ²⁾ .

Die Analyse dieses Salzes wurde erschwert durch die plötzlich eintretende Zersetzung desselben beim Erhitzen und durch seine sehr auffallende Hygroskopie.

Wir haben, da uns nur geringe Mengen der Säure in Folge der mühsamen Oxydation zur Verfügung standen, der Rest derselben in das Barytsalz verwandelt und dies mit überschüssigem Kalk trocken destillirt. Dabei resultirte eine leider sehr geringe Quantität öligen Destillats, welches starken Geruch nach Chinolin- resp. Pyridinbasen besass, aber vielleicht auch etwas Pyrrol enthält; wenigstens erhielt man leicht die intensive Fichtenholzreaktion, und Erhitzen mit Säure schied eine dem Pyrrolroth sehr ähnliche Substanz ab. Weitere Versuche müssen die Bedingungen ergeben, unter welchen eine Chinolinbildung glatter erfolgt. Immerhin geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Base $C_{14}H_{11}N$ aus Diphenylamin und Eisessig als Methylacridin, $C_{13}H_8N(CH_3)$, zu bezeichnen ist; ihre Bildung — eine weit reichlicher erfolgende als die des Acridins — erklärt sich aus folgendem Schema:



Es soll versucht werden, die Oxydation so zu leiten, dass nur die Methylgruppe wegoxydirt wird und so eine Acridincarbonsäure resultirt, welche bei der Entcarboxylierung Acridin geben kann. Der Umstand, dass die Oxydation ganz im Anfang viel rascher verläuft als später, deutet auf die Möglichkeit der Gewinnung einer solchen Säure hin.

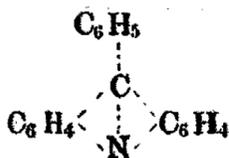
Am ausführlichsten ist von uns die Base $C_{19}H_{13}N$ untersucht worden, von welcher der Eine von uns schon wiederholt berichtet hat, und welche uns in reichlichen Mengen zufolge ihrer ausgiebigen Darstellungsweise zur Verfügung stand. Dieselbe ist auf Grund ihrer Eigenschaften offenbar auch als ein Acridinderivat, nämlich als

Phenylacridin, $C_{13}H_8N(C_6H_5)$,

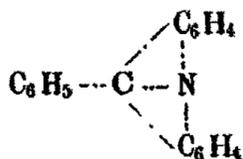
¹⁾ Im geschlossenen Rohr.

²⁾ Im offenen Rohr.

anzusprechen, so dass ihre Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:



gleich der schon¹⁾ von dem Einen von uns in Betracht gezogenen:



Dieselbe erscheint daher als ein Derivat des Triphenylmethans, als Nitrolotriphenylmethan. Zwar sind die zahlreich von uns angestellten Versuche, aus dem Diamidotriphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$, oder dessen Carbinol die Base resp. deren Hydroprodukt (s. u.) durch Ammoniakabspaltung zu gewinnen, erfolglos geblieben und auch ein Versuch, Benzaldehyd und Diphenylamin zu genanntem Hydroprodukt zu condensiren, scheiterte, wie bereits mitgetheilt²⁾; aber der Grund hiervon liess sich leicht nach Auffindung der Beziehungen von $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ zum Acridin einsehen, da letzteres als ein Orthoderivat aufzufassen ist, nach erstgenannten Methoden aber Paraverbindungen resultiren resp. zu erwarten sind. Um so erfreulicher war es, dass es uns gelang, aus dem complexen Reaktionsprodukt von Benzotrichlorid auf Diphenylamin unsere Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, wenn gleich, wie nicht anders zu erwarten, in nur geringer Menge zu isoliren.

Es ist schon auf die Fähigkeit der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, mit Krystallbenzol zu krystallisiren, hingewiesen und darin ein Anhaltspunkt gesehen worden dafür, dass sie als ein Triphenylmethanderivat zu betrachten sei. Wir haben uns mittlerweile überzeugt, dass weder das Acridin noch das Methylacridin mit Krystallbenzol zusammentreten, dem entsprechend, dass sie keine Triphenylmethanderivate sind.

Ueber die Eigenschaften der Base ist von dem Einen von uns schon ausführlicher³⁾ berichtet worden. Wir wollen hier hinzufügen, dass wir den Schmelzpunkt derselben bei den meisten farblosen Präparaten (die z. B. aus Oxydationsgemischen zurückgewonnen waren) bei 181° gefunden haben; selbst sehr reine Präparate zeigten indess den etwas niedrigeren Schmelzpunkt $179\text{---}180^\circ$. Ueber 360° destillirt das Phenylacridin unzersetzt über.

Die Lösungen der Base in Säuren zeigen eine der des Fluoresceins sehr ähnliche Fluorescenz, welche besonders schön hervortritt, wenn

¹⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XV, 3014.

²⁾ Diese Berichte XV, 3015.

³⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 19 ff. u. s. w.

man die Lösung des betreffenden Salzes in reines Wasser giesst. Die prächtigen Nadeln des Chlorhydrats wurden bereits früher erwähnt. Wir besitzen bis zu 4 cm lange gelbrothe Prismen. Das Nitrat ist schwer löslich und krystallisirt in glänzenden, langen platten Nadeln. Das gelbrothe Sulfat ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kompakten, rhombischen Formen. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt ausser mit Platinchlorid, auch mit Pikrinsäure, chromsaurem Kali, Quecksilberchlorid, Jodkalium gelbe Niederschläge; Jodjodkalium fällt braun.

Charakteristisch ist die Neigung der Salze, beim Uebergiessen mit Wasser zu dissociiren; mit schwachen Säuren werden überhaupt keine Salze gebildet. So fällt aus der Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von essigsauerm oder salpetrigsauerm Natron die freie Base nieder. In Alkohol dissociiren die Salze nicht und es gelang z. B. aus alkoholischer Lösung ein Nitrit zu gewinnen.

Gern hätten wir für unsere oben gegebene Constitutionsformel der Base $C_{19}H_{13}N$, welche aus ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten folgt, einen direkten experimentellen Beweis geliefert durch Oxydation zu einer Chinolintricarbonsäure. Indess zeigt sich dieselbe gegen Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung äusserst beständig, was jedenfalls z. Th. auf ihrer Unlöslichkeit in Wasser beruht; mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gekocht bleibt sie unverändert, während sie durch langes Kochen mit Chromsäure und Eisessig langsam oxydirt, aber dabei anscheinend bis zu Benzoesäure, CO_2 u. s. w. verbrannt wird¹⁾. Immerhin sind die weiterhin mitzutheilenden Thatsachen wohl geeignet, die gegebene Formel zu begründen.

Die grosse Aehnlichkeit von Acridin, Methyl- und Phenylacridin zeigt sich in folgender Zusammenstellung:

	Acridin	Methylacridin	Phenylacridin
Reine Base	farblos	farblos	farblos
In Wasser	schwer löslich	kaum löslich	unlöslich
Salze	gelb	gelb	gelb
Fluorescenz derselben	blau bis grün	blau bis grün	grün
Sie dissociiren	nicht	nicht	theilweise
Nitrat bildet	lange Nad., relativ schwer lösl.	—	lange, schwer lösliche Nadeln
$K_2Cr_2O_7$ fällt	gelb	gelb	gelb
KJ fällt aus nicht zu verdünnter Lösung	gelb	gelb	gelb
HgCl ₂ fällt	gelb	gelb	gelb
Jodjodkalium	braun	—	braun
Destillirt über Natron	unzersetzt	—	unzersetzt
Conc. HNO_3 verändert	nicht	nicht	nicht
Reduktionsmittel geben	farbl. nicht basische Hydroverb.	farbl. nicht basische Hydroverb.	farbl. nicht basische Hydroverb.
	u. s. w.	u. s. w.	

¹⁾ Die Angabe S. 3014, Bd. XV d. Berichte ist hiernach richtig zu stellen.

Ueber die grosse Beständigkeit des Phenylacridins gegen Schwefelsäure und Natronkalk ist schon berichtet worden. Beim längeren Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure tritt keine Hydratation ein. Ebenso bleibt das Phenylacridin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure selbst bei 260° noch unverändert, und schmelzendes Kali wirkt bei 250° nicht merklich ein.

Phenylacridiniumverbindungen. Dass das Phenylacridin eine tertiäre Base ist, geht aus dem Verhalten desselben unzweifelhaft hervor. Weder von Essigsäureanhydrid noch von Benzoylchlorid wird es (z. B. beim Erhitzen mit letzterem auf 170°) verändert. Dagegen addirt es noch Jodmethyl, wenn es mit überschüssigem Methyljodid auf 70—100° im Rohr erhitzt wird. Das erzeugte Ammoniumjodid krystallisirt aus heissem Alkohol in schwarzen glänzenden Krystallen, die fein zerrieben ein zinnoberrothes Pulver geben. Es ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem löslich, unlöslich in Aether.

Erhitzt man mit Jodmethyl unter Zusatz von Methylalkohol, so verläuft die Reaktion etwas complicirter, indem aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{J}$ Methyläther entsteht und der daneben gebildete Jodwasserstoff mit dem noch unveränderten Theil der Base zu jodwasserstoffsäurem Salz zusammentritt. Letzteres ist schon äusserlich durch seine gelbrothe Farbe und seine Krystallform vom ersterwähnten Jodmethylat zu unterscheiden, dissociirt auch fast völlig mit reinem Wasser, was dieses nicht thut.

Das Jodid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}, \text{CH}_3\text{J}$, wird als quaternäres Jodid durch Hitze wieder glatt in seine Componenten gespalten, welche leicht nachweisbar sind. Wird seine wässrige Lösung mit Silberoxyd geschüttelt oder mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt, so fällt eine in Wasser unlösliche Verbindung, meist zuerst etwas milchig und weich, aus, welche aus Alkohol in Prismen krystallisirt, aus heissen verdünnt-alkoholischen Lösungen sich als bald erstarrendes Oel abscheidet, bei 108° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

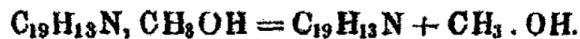
	Berechnet	Gefunden		
	f. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}, \text{CH}_3\text{OH}$	I.	II.	III.
C	83.63	83.52	83.88	— pCt.
H	5.92	6.85	6.84	— „
N	4.88	—	—	5.79 „

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindung sich auch nach sorgfältigster Reinigung beim Trocknen bei 70° stets etwas roth färbte und zur rothen Flüssigkeit schmolz — ein Verhalten, welches also wohl der reinen Base zukommt.

Diese Substanz ist also das

Methyl-phenylacridiniumhydroxyd. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es bald unter Gewichtsverlust und Bildung rothbraunen

Harzes; theilweise lässt es sich auch nach vierstündigem Erhitzen unverändert wiedergewinnen und giebt mit Jodwasserstoff und Alkohol das charakteristische Jodid. Bei höherem Erhitzen erhält man neben Harz das Phenylacridin zurück, nach der Gleichung



Die Ammoniumbase unterscheidet sich von der Base $C_{19}H_{13}N$ weiter durch ihre stärker basischen Eigenschaften. Sie löst sich leichter in Säuren auf und hat die Tendenz, Säuredämpfe aus der Luft unter Gelbfärbung aufzunehmen; die Salze dissociiren nicht mit Wasser; Ammoniak fällt zwar den weitaus grössten Theil der Base aus der Lösung aus, indess bleibt auch bei starkem Ammoniaküberschuss die Lösung durch etwas unzersetztes Ammoniumsalz schwach gelb gefärbt. Die folgende Tabelle giebt die sonstigen Eigenschaften gegenüber denen von $C_{19}H_{13}N$:

	$C_{19}H_{13}N, CH_3OH$	$C_{19}H_{13}N$
Schmelzpunkt . . .	108°	181°
Löslichkeit in Alkohol	leicht	ziemlich schwer
Löslichkeit in Aether	leicht	leicht
Chlorid bildet . . .	Nadeln, schon in reinem kaltem Wasser leicht löslich	Nadeln, in heissem salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich
Nitrat	schwer lösliche gelbe, lange Nadeln	schwer lösliche gelbe, lange Nadeln
Conc. Schwefelsäure	löst leicht	löst leicht
Jodid	schwarze glänzende Krystalle	gelbrothe Nadeln
Verdünte Lösungen der Salze	fluoresciren stark grün (nicht die des Jodids)	fluoresciren stark grün

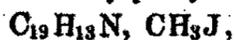
Mit chromsaurem Kali, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Jodjodkalium werden ganz ähnliche Niederschläge erhalten wie bei $C_{19}H_{13}N$. Das Platinsalz, gewonnen aus in der Kälte dargestelltem Chlorid und bei 60—70° getrocknet, verlor bei 100—110° nicht an Gewicht und ergab:

Berechnet für $(C_{19}H_{13}N, CH_3Cl)_2 PtCl_4$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Pt 20.48	21.02	21.14	21.15	21.27 pCt.
Berechnet für $(C_{19}H_{13}N, HCl)_2 PtCl_4$ 21.18 pCt.				

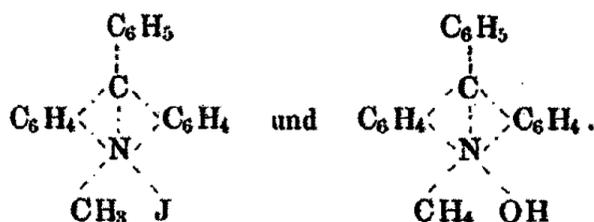
Demnach findet beim Trocknen Abspaltung der Methylgruppe statt; wenn man das Platinsalz nur im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz trocknet, erhält man 20.49 pCt. Platin, mithin zeigt dann das Salz die normale Zusammensetzung. Zerlegt man das bei 70—90° getrocknete Platinsalz mit Schwefelwasserstoff, so resultirt die Base $C_{19}H_{13}N$, welche durch ihr Jodid identificirt wurde.

Die beschriebenen Reaktionen der Base $C_{19}H_{13}N, CH_3OH$ lassen kaum einen Zweifel darüber, dass wir uns hier einer wirklichen Ammoniumbase gegenüber befinden, so dass ihre Constitution eine analoge ist, wie die der bekannten quaternären Basen. Fasst man das

Tetramethylammoniumjodid auf als $N(CH_4)J$, so erhält man für das Phenylacridinjodmethyl oder Methylphenylacridiniumjodid,

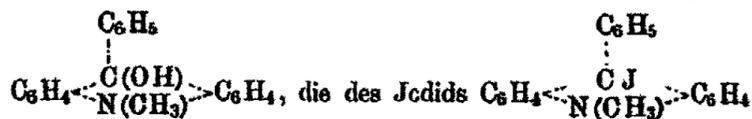


und für die entsprechende Base die Formeln¹⁾:



Es geht aus dem Verhalten dieser Ammoniumverbindungen hervor, dass es nicht gestattet ist, die Abscheidbarkeit von Basen durch Alkalien und sogar durch Ammoniak, sowie die Löslichkeit solcher Basen in Aether als entscheidende Beweise gegen deren quaternäre Natur zu betrachten. Es dürften daher unsere Beobachtungen von Werth sein für die Auffassung der aus den Chinolinhalogenalkyladditionsprodukten durch Alkalien entstehenden Basen, über deren Natur in der neueren Zeit mehrfach discutirt worden ist. Sie sind wohl auch Ammoniumbasen, denn ihr chemisches Verhalten steht bis zu einem gewissen Grade in der Mitte zwischen dem der sonst bekannten Ammoniumbasen (wie Tetramethylammoniumhydroxyd) und dem unseres

¹⁾ Eine andere auch denkbare Constitution der Base wäre die folgende:



und diese Betrachtungsweise würde verwandt sein mit einer der Ansichten, welche in der letzten Zeit über die Constitution der Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins geäußert worden sind. Wir können uns mit dieser anderen Auffassung nicht befreunden, werden aber nicht verfehlen, soweit als möglich zur Entscheidung der Frage das Experiment zu Rath zu ziehen. Schon ein Acetylrungsversuch wird wohl Anhaltspunkte zur Beurtheilung liefern.

Methylphenylacridiniumhydroxyds. — Man vergleiche hierzu das Verhalten mehrerer von Hübner und Hobrecker beschriebenen »Anhydrobasen« gegen Jodalkyl.

Hydrophenylacridin. Erhitzt man die salzsaure (gelbe, dunkelgrün fluorescirende) Lösung des Phenylacridinchlorhydrats mit Zinkstaub, so tritt rasch Entfärbung ein. Das salzsaure Filtrat enthält alsdann auffallender Weise keine organische Substanz mehr, dagegen erhält man durch Auskochen des Zinkstaubs mit Alkohol quantitativ eine in prächtigen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 163—164° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N$ besitzt;

	Ber. für $C_{19}H_{15}N$	Gefunden		Ber. für $C_{38}H_{30}N_2$
C	88.75	88.91	88.63	89.06 pCt.
H	5.84	6.12	6.39	5.47 »

Statt der Formel $C_{19}H_{15}N$ könnte auch die Formel $C_{38}H_{30}N_2$, gleich $2C_{19}H_{15}N + H_2$, in Betracht kommen. Im ersteren Fall würden von je einem Molekül Phenylacridin zwei Wasserstoffatome, in letzterem nur eines fixirt. Wie weiterhin besprochen, kann nur die Hydroverbindung durch Oxydationsmittel, auch durch Silberoxyd oder Silbernitrat, wieder in die ursprüngliche Base übergeführt werden, so dass wir quantitativ den Uebergang haben verfolgen können. Wir haben dabei gefunden, dass auf 19 Kohlenstoffatome gerechnet zwei Atome Wasserstoff abgespalten, d. h. zwei Atome Silber ausgeschieden werden; bei Verwendung überschüssigen Silberoxyds, welches man mit der alkoholischen Lösung des Hydrophenylacridins erwärmt, erhielt man auf 1) 0.2654 g und 2) 0.3222 g, 1) 0.3583 g AgCl und 2) 0.3172 g metallisches Silber, gleich 1) 2.4, 2) 2.4 Atomen Ag, (eine etwas zu hohe Zahl, weil offenbar das Silberoxyd unter den Versuchsbedingungen nicht mehr ganz ohne Wirkung auf Alkohol ist), während beim Erwärmen mit überschüssigem Silbernitrat auf 0.3161 g Hydroverbindung 0.2511 g, d. h. 1.89 Atome Silber (als Silberspiegel) resultiren. Diese Resultate entscheiden zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{15}N$.

Das entstandene Hydro- oder Leukoprodukt besitzt, wie erwähnt, keine basischen Eigenschaften mehr; selbst aus der ätherischen Lösung wird durch gasförmige Salzsäure nichts ausgefällt. In diesem Umstand tritt die Verwandtschaft des Phenylacridins mit dem Acridin selbst besonders deutlich hervor, von welchem schon die Entdecker betont haben, dass es in Bezug auf sein Verhalten gegen Reduktionsmittel eine vollkommen isolirte Stellung einnehme. Letztere wird also vom Phenylacridin getheilt und, wie zu erwarten stand, haben wir constatiren können, dass auch das Hydromethylacridin, welches man in analoger Weise aus $C_{14}H_{11}N$ erhält, keine basischen Eigenschaften zeigt (siehe obige Zusammenstellung). Es ist daher wohl die

Bildung nicht basischer Hydroverbindungen eine allen Acridinen gemeinsame Reaktion.

Wie das Hydroacridin verhält sich auch dieses Hydrophenylacridin vollkommen wie die Wasserstoffadditionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Schon beim kurzen Sieden im Reagenrohr beginnt es Phenylacridin zurückzubilden; ähnlich wirkt kurzes Kochen mit einer mit wenig Wasser versetzten Schwefelsäure. Beim Stehen der ätherischen mit Salzsäure gesättigten Lösung des Hydrophenylacridins an der Luft scheidet sich salzsaures Phenylacridin aus. Scheinbar quantitativ erfolgt die Rückbildung des letzteren durch salpetrige Säure oder solche liefernde Gemische (wir hofften dabei ursprünglich eine Nitrosoverbindung zu erhalten), ferner durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure. Von dem Verhalten der Hydroverbindung zu Silberoxyd resp. -Nitrat ist schon oben die Rede gewesen.

Erhitzt man das Hydrophenylacridin mit einem Molekül Jodmethyl auf 130–140° (bei 100° tritt noch keine Veränderung ein), so erhält man ein methylieres ebenfalls nicht basisches Produkt, das

Methyl-Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(CH_3)N$,

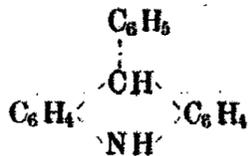
welches aus Alkohol in weissen Nadeln oder Prismen anschießt und bei 104° schmilzt. Man beobachtet gelegentlich neben grösseren Nadeln auch kugelig gruppierte Nadeln, die indessen denselben Schmelzpunkt (104°) und dasselbe Verhalten zeigen wie erstere, so dass wir zur Zeit nicht an eine Verschiedenheit beider glauben. Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N$		Gefunden
C	88.56	—	88.23 pCt.
H	6.37	6.39	6.36 »

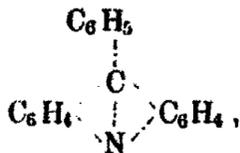
Durch vierstündiges Erhitzen von $C_{19}H_{15}N$ mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, das Acetyl-Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(C_2H_3O)N$, welches aus Benzol durch Uberschichten mit Ligroin in zu Warzen geordneten harten Krystallen erhalten wird und bei 128° schmilzt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Auch hier wurden zwei wenig verschiedene Ausbildungsformen beobachtet, welche genau gleichen Schmelzpunkt besitzen. Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$		Gefunden
C	84.27		84.02 pCt.
H	5.68		6.01 »

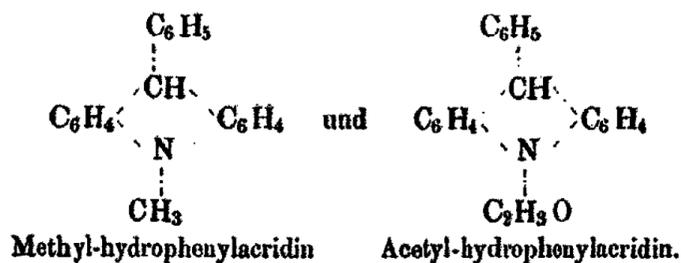
Das Hydrophenylacridin enthält somit ein gegen Radikale austauschbares Wasserstoffatom, und so kann man seine Constitution durch die Formel



ausdrücken, nach welcher es aus dem Phenylacridin,



durch Lösung der Bindung des Stickstoffs und des mittleren von der Benzoëssäure herrührenden Kohlenstoffatoms entsteht. Für die Methyl- und Acetylverbindung ergeben sich dann die Formeln:

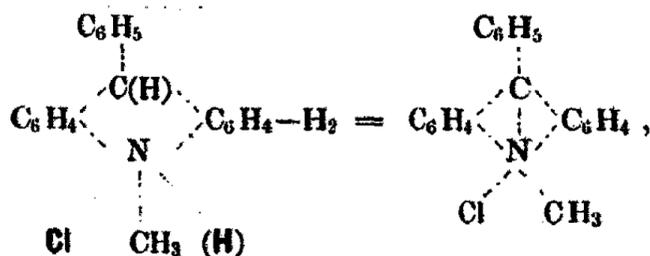


Sehr interessant ist das Verhalten des Methylhydrophenylacridins gegen oxydirende Mittel. Behandelt man es nämlich in alkoholischer Lösung mit salpétrigsaurem Natron und Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit sofort gelbe Farbe und grüne Fluorescenz an, und durch Verdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit Wasser und Fällen mit Alkali erhält man die oben beschriebene Ammoniumbase, das Methylphenylacridiniumoxydhydrat, welches an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird. Es ist mithin die Methylgruppe der Verbindung erhalten geblieben, ein Fall, für den wir bisher kein analoges Beispiel kennen.

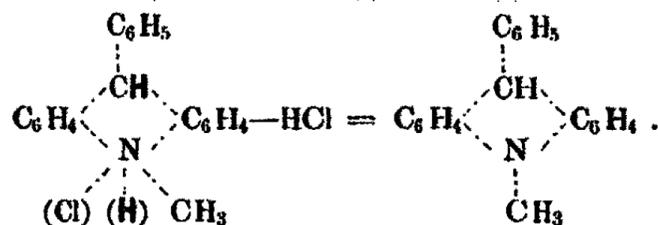
Das Interesse an dieser Reaktion erhöht sich durch die Beobachtung, dass umgekehrt das salzsaure Salz des Methylphenylacridiniumhydroxyds bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ein nicht basisches, sich also mit dem Zinkstaub vermengendes Produkt liefert, welches aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 104° schmilzt, bei der Analyse die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ giebt und daher mit dem Methylhydrophenylacridin identisch ist:

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$	Gefunden
C	88.56	88.33 pCt.
H	6.37	6.53 »

Die Bildung von Methylphenylacridiniumchlorid aus Methylhydrophenylacridin erklärt sich durch folgendes Schema:



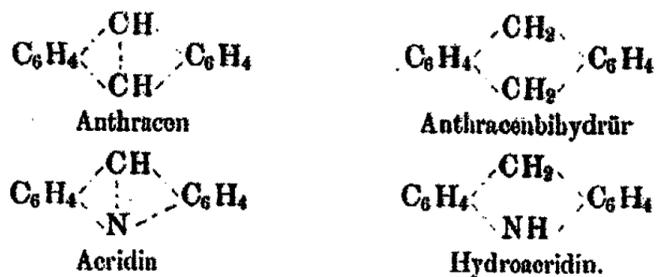
also durch Anlagerung von Salzsäure an die Hydroverbindung und Abspaltung der eingeklammerten Wasserstoffatome; die Reduktion der Ammoniumbase umgekehrt wie folgt:



Nach den vorliegenden Angaben erscheint das (lösliche) Hydroacridin, welches Graebe und Caro durch Reduktion des Acridins mit Natriumamalgam erhalten haben, dem Hydrophenylacridin zwar in seinen Eigenschaften nicht aber in der Zusammensetzung analog. Wir müssen uns zwar noch den Versuch vorbehalten, das Phenylacridin mit Natriumamalgam zu reduciren, zweifeln aber kaum, dass wir auch so zu unserem Hydrophenylacridin gelangen werden. Graebe und Caro geben für das Hydroacridin die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (welche sich nach unserer Acridinformel in $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ verändern müsste), indem sie annehmen, dass zwei Moleküle Acridin unter Bindung zweier Wasserstoffatome zusammentreten. Eine Behandlung des Hydroacridins mit Silbernitrat oder -oxyd wird leicht entscheiden, ob diese Anschauungsweise berechtigt ist, oder ob das Hydroacridin die nach unseren Resultaten zu erwartende Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ besitzt. Wir machen darauf aufmerksam, dass die von genannten Forschern für das Hydroacridin erhaltenen analytischen Resultate zu letzterer Formel leidlich passen:

	Berechnet für		Gefunden		Berechnet für	
	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$			$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$
C	86.67	86.18	85.70	85.68	85.71	85.21
H	5.55	6.08	6.16	6.39	5.96	6.51
N	7.78	7.74	8.04	—	8.33	8.28

Ist unsere Erwartung richtig, so tritt die Parallelität des Acridins mit dem Anthracen, wie sie durch Zusammensetzung und Constitution begründet ist, weiterhin scharf hervor, indem dann das Hydroacridin dem Anthracenbhydrür, mit dem es ja chemisch Aehnlichkeit besitzt, analog constituirt ist:



Man bemerkt, dass nach dieser Auffassung das Hydroacridin als ein Imidodiphenylmethan, $\text{CH}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \cdot \text{NH}$, erscheint. Es dürfte daher eine Synthese desselben aus einem Di-*o*-diamidodiphenylmethan durch Ammoniakabspaltung vielleicht zu bewirken sein.

Die von A. W. Hofmann beschriebenen Reduktionsprodukte von alkylirten Pyridinbasen, z. B. Benzylpyridiniumhydroxyd, sind, wie man sieht, dem Hydrophenylacridin nicht analog.

Wir haben bis jetzt nur wenige Versuche angestellt, um weitere Basen nach analoger Reaction, wie die beschriebenen Acridine darzustellen. Es sei daher nur kurz Folgendes erwähnt:

Phtalsäure und Diphenylamin, sowie Benzoesäure und Aethylanilin treten zu basischen Verbindungen zusammen. Essigsäure und Methylanilin liefern mit Chlorzink eine dem Chinolin sehr ähnlich riechende Base (vielleicht dies selbst?). Aus Benzoesäure, Anilin und Chlorzink haben wir ausser Benzanilid eine bei 119—120° schmelzende, dem erwarteten Döbner'schen Benzophenylnitril, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ (Schmp. 118°), sehr ähnliche Substanz erhalten, welche wir indess wegen nicht genügend stimmender analytischer Resultate noch nicht als mit genanntem Körper identisch ansprechen können.

Die so entstehenden Substanzen sollen demnächst in den Kreis der Untersuchung gezogen werden und stellen weitere interessante Resultate in Aussicht.

Heidelberg, den 10. Juli 1883.

344. Otto Fischer: Ueber das Acridin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte, S. 1612, theilt Herr C. Riedel eine Ansicht über das Acridin mit, wonach dieser Körper als ein »Anthracen, worin eine der beiden die zwei Benzolreste verbindenden Methylgruppen durch Stickstoff ersetzt ist«, aufzufassen wäre.

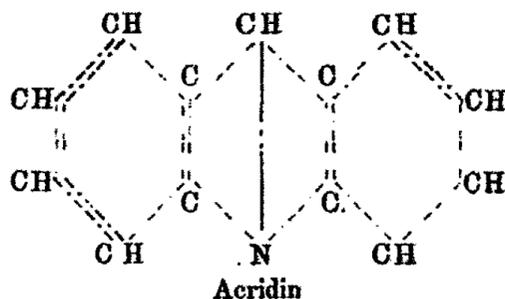
Ich glaube aus folgenden Gründen, dass diese Ansicht des Herrn C. Riedel die richtige ist.

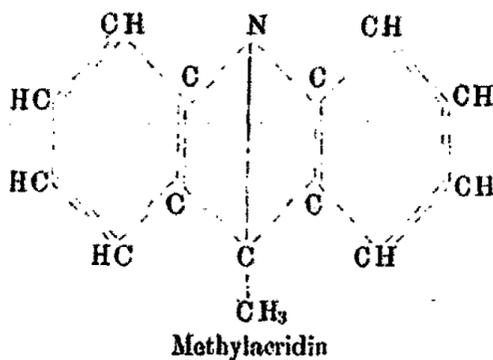
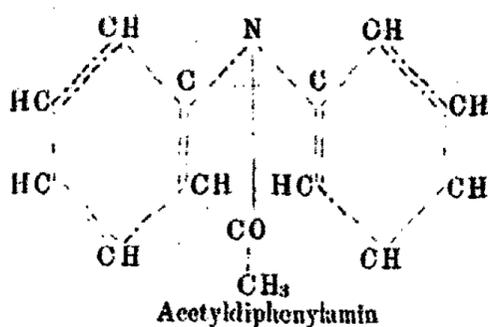
Bei Gelegenheit meiner gemeinschaftlich mit den Herren C. Rudolph und E. Besthorn (diese Berichte XVI, S. 68) ausgeführten Arbeit über das »Flavanilin« wurde eine Base $C_{14}H_{11}N$ beschrieben, welche durch Einwirkung von Diphenylamin auf Eisessig bei Gegenwart von Chlorzink entsteht. Dieselbe Base hat Herr A. Bernthsen (diese Berichte XVI, 767) auf anderem Wege erhalten und ist mit einer experimentellen Untersuchung derselben beschäftigt. Mit Rücksicht auf diese Arbeit des Hrn. A. Bernthsen habe ich es bisher unterlassen, mich über die Constitution der Base zu äussern, glaube aber, dass nach Publication der schönen Untersuchung des Herrn C. Riedel eine Aeusserung hierüber angezeigt ist.

Die Base zeigt nämlich in ihren Eigenschaften eine solche Uebereinstimmung mit dem Acridin, dass ich nicht anstehe, dieselbe als Methylacridin zu bezeichnen.

Vergleicht man z. B. das salzsaure Salz des Acridins mit dem entsprechenden, früher beschriebenen, salzsauren Salz der Diphenylaminbase, so glaubt man es mit identischen Körpern zu thun zu haben — beide Salze sind von goldgelber Farbe, krystallisiren in Täfelchen und zeigen namentlich die charakteristische schön blaugrüne Fluorescenz in verdünnter wässriger Lösung.

Nach der Riedel'schen Acridinformel ist die Bildung eines Methylacridins aus Acetyldiphenylamin auch leicht verständlich:





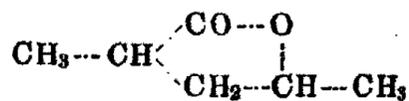
Das Formodiphenylamin muss, wenn diese ausgesprochene Hypothese richtig ist, direkt zur Synthese des Acridins führen.

Da ich die experimentelle Untersuchung der Base aus Eisessig und Diphenylamin Herrn A. Bernthsen überlassen habe, so gedenke ich nur die zuletzt angedeutete Synthese des Acridins aus Diphenylamin, Ameisensäure und Chlorzink auszuführen.

345. C. Liebermann und C. Scheibler: Ueber die Reduktion des Saccharins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In dem jüngst erschienenen 3. Heft 218. Bandes von Liebig's Annalen hat sich Kiliani eingehender mit dem Lacton beschäftigt, welches der Eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Saccharin erhalten hat. Kiliani hat dieses Lacton als α -Methylvalerolacton



näher charakterisirt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2216.

Gleichzeitig mit Killiani waren wir mit demselben Gegenstande beschäftigt und hatten bereits aus 180 g Saccharin circa 50 g Lacton dargestellt, als Killiani's Abhandlung erschien.

Da wir bezüglich des Lactons zu denselben Resultaten wie Killiani gelangt sind, begnügen wir uns damit, hier Darstellungsweise und Analysen dieser Substanz kurz anzuführen.

Die Reduktion des Saccharins wurde in Portionen von 50 g wie früher am aufsteigenden Kühler mit einer Jodwasserstoffsäure ausgeführt, welche aus Säure vom specifischen Gewicht 1.7 mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Säure vom specifischen Gewicht 1.9 gemischt war. Auf 50 g Saccharin wurden 250 g Jodwasserstoffsäure und 25 g rother Phosphor, von letzterem also weit mehr als Killiani anwendet, genommen. Die Reaktion wurde 8 Stunden fortgesetzt, wonach alles gebildete Lacton in der starken Jodwasserstoffsäure gelöst war. Behufs Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe zuerst mit etwas frischem Phosphor erhitzt, wenig mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als mit den Wasser- und Säuredämpfen noch Lacton überging. Das Destillat wurde mit festem, kohlsaurem Kali gesättigt und das Lacton mit Aether ausgeschüttelt.

Das so gereinigte Lacton siedete von 204—204.5° (corrigirt) und ergab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet $C_6H_{10}O_3$
	I.	II.	
C	63.11	— ¹⁾	63.16 pCt.
H	9.29	8.79	8.77 »

Die Dampfdichte nach V. Meyer (I. im Diphenylamin, II. im Amylbenzoatdampf) ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
D	3.79	4.10	3.95 pCt.

Das Lacton riecht schwach pfefferminzartig, die wässrige Lösung reagirt auch nach Tagen neutral.

Oxycapronsäures Baryum, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$,

durch Kochen mit Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure dargestellt, trocknet zu einem spröden Gummi ein, dessen wässrige Lösung schwach alkalisch reagirt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.59	34.34 pCt.

Mit salpetersaurem Silber giebt die Lösung einen geringen, schmutzig flockigen Niederschlag, Kupfer und Bleiacetat fällen die Lösung nicht.

¹⁾ Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

Um zu untersuchen, ob die Reduktion nicht über das Lacton hinaus etwa bis zur Capronsäure gegangen sei, wurde nun die von dem Ausschütteln mit Aether gebliebene alkalische Flüssigkeit angesäuert und für sich mit Wasserdampf destillirt. Hierbei gingen sogleich Oeltropfen über, welche den Geruch nach Capronsäure besaßen, sauer reagierten und sich von dem Lacton auch dadurch unterschieden, dass sie sich in einem Tropfen Ammoniak sofort lösten, während dies das Lacton erst bei Anwendung von viel Ammoniakflüssigkeit und bei längerem Schütteln thut. Von dieser Säure konnten wir in der angegebenen Weise einige Gramm isoliren, die mit dem Lacton gleichzeitig gebildet worden waren.

Zur Darstellung der Säure ist es aber bequemer, vom Lacton selbst auszugehen, welches man im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach der Reaktion schwimmt die Säure zum grössten Theil auf der Jodwasserstoffsäure. Die Reinigung geschah zunächst wie oben, da zuerst ein Theil, etwa ein Sechstel, unverändertes Lacton entfernt werden musste. Als die Kalicarbonatlösung mit Aether geschüttelt wurde, bildeten sich nun aber drei Flüssigkeitsschichten; die obere ätherische enthielt das Lacton, die mittlere bestand aus dem Kalisalz einer Fettsäure; sie war für sich in reinem Wasser vollkommen löslich und schied auf Zusatz von Mineralsäure die ölige Fettsäure aus; die unterste wässrige Salzsäure enthielt nur noch geringe Mengen des fettsauren Salzes.

Capronsäure, Methylpropylelessigsäure.

Aus dem für sich abgehobenen und nochmals mit absolutem Aether ausgeschüttelten öligen Kalisalz wurde die Säure freigemacht. Sie ging sogleich fast vollständig bei 193° über. Für die Analyse wurde sie im Oelbade bei 115° unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes getrocknet. Sie siedet alsdann constant zwischen 193° bis 194° (corr.)

	Gefunden	Berechnet
C	62.17	62.07 pCt.
H	10.60	10.34 „

Das specifische Gewicht der Säure wurde bei 25° C. und bezogen auf Wasser von 0° zu 0.9231 gefunden. Saytzeff¹⁾, dem wir eine ausführliche Untersuchung der Methylpropylelessigsäure verdanken, fand das specifische Gewicht derselben bei 18° zu Wasser von 0° = 0.9279 und den Ausdehnungscoefficienten für 1° = 0.00075; hieraus berechnet

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 354.

sich für 25° das specifische Gewicht 0.9227, welches mit unseren Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.

Die Säure riecht, wenn auch nur schwach, nach Capronsäure. In Ammoniak löst sie sich mit Wärmeentwicklung. Die Carbonate zersetzt sie nur sehr schwer, hauptsächlich erst beim Erhitzen. Mit Silbercarbonat erhält man ein Silbersalz, welches aus der heissen wässrigen Lösung sich in weissen Nadelchen abscheidet. Die Lösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit Silberlösung einen schwer löslichen, wenig lichtempfindlichen, weissen Niederschlag. Beim Trocknen auf 90° hatte er jedoch eine kleine Menge Säure verloren, wie folgende Analyse zeigt.

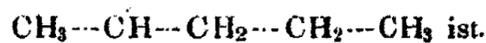
	Gefunden	Berechnet $C_6H_{11}AgO_2$
Ag	49.09	48.43 pCt.

Mit Zinkacetatlösung giebt die freie Säure keinen Niederschlag. (Unterschied von normaler Capronsäure.)

Den Aether der Capronsäure stellten wir nach der Vorschrift von Lieben¹⁾ durch Vermischen gleicher Gewichte der Säure und absoluten Alkohols mit dem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure dar. Die nach 12 Stunden abgehobene obere Schicht des Säureesters wurde durch Schütteln mit Natron und Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt. Der Aether siedete bei dem (corr.) Druck von 752 mm bei 152° (corr.). Saytzeff giebt unter denselben Bedingungen 153° an. Bei der Analyse ergab er:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66.40	66.67 pCt.
H	11.14	11.11 "

Nach allen diesen Eigenschaften ist es zweifellos, dass die Capronsäure aus Saccharin identisch mit der Methylpropylelessigsäure



Einen kleinen Unterschied von den Angaben Saytzeff's fanden wir bisher nur bei dem Bleisalz, dessen Lösung im Luftpumpenexsiccator zuerst ein sauer reagirendes Oel ausschied, das allmählich in rhombischen Tüfelchen krystallisirte, während Saytzeff Krystallnadeln angiebt. Im Uebrigen sind die Krystalle in Wasser schwer löslich und besitzen die von Saytzeff als charakteristisch hervorgehobene leichte Schmelzbarkeit. Sie schmelzen bei 43° C. und sind in Aether löslich. Die kleine Abweichung im Habitus der Krystalle hängt wohl mit einer etwas zu schleunigen Verdunstung der Lösung zusammen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 93.

Der Befund, dass die bei der Reduktion des Saccharins entstehende Säure Methylpropyllessigsäure ist, erscheint deshalb werthvoll, weil er die Resultate der Untersuchung des Caprolactons, des Saccharins, der Saccharin- und Saccharonsäure vollkommen bestätigt.

Berlin, Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

346. F. A. Kalckhoff: Zur Kenntniss der Amidophenole.

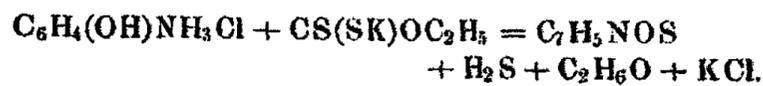
[Zweite Mittheilung ¹⁾].

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVIII].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

A. Derivate des *o*-Amidophenols.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidophenol (aus Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45^o) ist zuerst von J. Dünner studirt worden ²⁾. Er erhielt statt des erwarteten Di-*o*-oxythiocarbonyls einen Körper C₇H₅NOS, den er für ein polymerisirtes und dadurch in seiner Reaktionsfähigkeit beeinträchtigtes Oxyphenylsenföhl [CSNC₆H₄(OH)]_x hielt. Zu demselben Körper gelangte Bendix ³⁾ durch Erhitzen des *o*-Oxyphenylthioharnstoffs über seinen Schmelzpunkt (161^o). Nach meiner Erfahrung geht ein mit verdünntem Alkohol angefeuchtetes Gemisch von salzsaurem Amidophenol und Kaliumxanthogenat schon in der Kälte unter Schwefelwasserstoffabspaltung in eben dieses »Pseudosenföhl« über:



Die auf so verschiedenen Wegen erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Aether, Eisessig, fixen Alkalien und Ammoniak, ziemlich leicht in Alkohol und heissem, schwer in kaltem Wasser; sie schmilzt bei 193^o (ebenso nach Bendix; Dünner giebt 196^o an) und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Durch Salzsäure wird sie bei 160—170^o in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Amidophenol gespalten. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unverändertes »Senföhl«; mit Silbernitrat giebt sie eine amorphe Silberverbindung von der Zusammensetzung C₇H₄AgNOS.

	Berechnet	Gefunden
Ag	41.86	41.99 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 374.

²⁾ Diese Berichte IX, 465.

³⁾ Diese Berichte XI, 2264.

Dies Silbersalz ist ausserordentlich beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht geschwärzt.

Da die eben erwähnten und die unten zu beschreibenden Reaktionen des »Pseudosenföls« erhebliche Abweichungen von denen eines wirklichen Senföls zeigen, so lag der Gedanke nahe, dass die in der Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe des Amidophenols sich an der Reaction betheiligt und die Bildung eines Anhydroderivats veranlasst habe, ein Fall, der ja sowohl beim *o*-Amidophenol selbst, als auch bei analogen Verbindungen, wie *o*-Amidothiophenol, *o*-Phenylendiamin mehrfach beobachtet ist, während das *o*-Anisidin, in welchem die Hydroxylgruppe methylirt ist, mit Schwefelkohlenstoff in regulärer Weise den Dianisylthioharnstoff gegeben hatte ¹⁾.

Von den für die vorliegende Verbindung möglichen Constitutions-

formeln $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} CS$ und $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} C(SH)$ war letztere an und

für sich wahrscheinlicher wegen der Analogie mit den schon bekannten Anhydroverbindungen ²⁾; sie wird zur Gewissheit erhoben durch die ausserordentliche Alkalilöslichkeit des »Pseudosenföls«, ferner durch die Fähigkeit desselben, ein beständiges Silbersalz zu bilden, und durch sein Verhalten gegen secundäre Amine. Durch Erhitzen mit Methylanilin wird nämlich Schwefelwasserstoff abgespalten und für SH die einwerthige Gruppe $--N \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \end{array}$ substituirt. Bei Zugrundelegung der ersten Formel liesse sich diese Reaction nur mit Hilfe einer Umlagerung erklären. Ich schlage für die vorliegende Verbindung den Namen Thiocarbamidophenol vor.

Anilidocarbamidophenol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} CNHC_6H_5$.

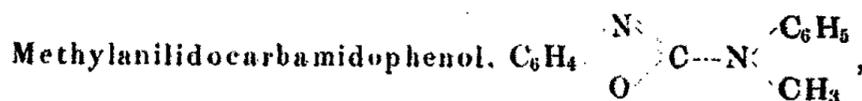
Wird Thiocarbamidophenol mit Anilin bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt, so entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde mit Salzsäure angesäuert, verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des letzteren hinterbleibende Masse erwies sich, aus Weingeist umkrystallisirt, schwefelfrei und unlöslich in Alkalien. Die Analyse ergab, dass die SH-Gruppe des Thiocarbamidophenols durch NHC_6H_5 ersetzt war:

Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O$	Gefunden
N 13.33	13.38 pCt.

¹⁾ Mühlhäuser, Ann. Chem. Pharm. 207, 246; diese Berichte XIII, 923. Herold, diese Berichte XV, 1687.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 1126 und 2359; XIII, 8 und 1223; A. Ladenburg, diese Berichte IX, 1524 und X, 1124.

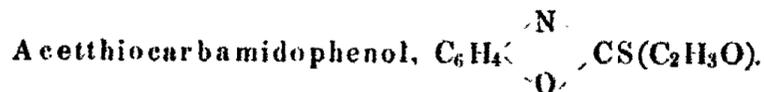
Das Anilidocarbamidophenol bildet in ganz reinem Zustande weisse, meist aber etwas röthliche, lange Nadeln, welche bei 173° schmelzen, bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, nicht in Wasser lösen. Es verhält sich wie eine schwache Base, löst sich in Säuren, bildet auch ein Platindoppelsalz, wird aber selbst einer stark sauren Lösung durch Aether entzogen. Es bildete sich übrigens auch bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Oxyphenylthioharnstoff.



wurde in analoger Weise mit Methylanilin erhalten. Es bildet ein farbloses, intensiv blau fluorescirendes, syrupöses Liquidum, das weit über 360° unzersetzt destillirt und eine noch schwächere Base als die Anilidoverbindung ist. Da es nicht zum Erstarren zu bringen war, so wurde das Platindoppelsalz analysirt, welches in grossen Drusen von braungelben, durchsichtigen Prismen krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.68	22.48 pCt.

Amidocarbamidophenol ist von Bendix ¹⁾ dargestellt und als Phenylenharnstoff beschrieben worden. Durch direkte Substitution konnte ich es nicht erhalten. Ammoniak ist bei 100° ohne jede Einwirkung auf Thiocarbamidophenol; bei 170° wird in geringer Menge Schwefelwasserstoff abgespalten, doch bleibt die Hauptmasse unverändert.



Thiocarbamidophenol wurde mit Essigsäureanhydrid vorsichtig bis zur vollständigen Lösung erhitzt und dann noch einige Zeit im Wasserbade digerirt ²⁾. Beim Erkalten schieden sich grosse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 120° ab, welche sich alkaliunlöslich erwiesen. Dieselben lassen sich leicht aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren, in Wasser sind sie unlöslich. Die Analyse bestätigte obige Formel.

	Ber. für C ₉ H ₇ NO ₂ S	Gefunden
C	55.96	55.93 pCt.
H	3.63	3.97 »

Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

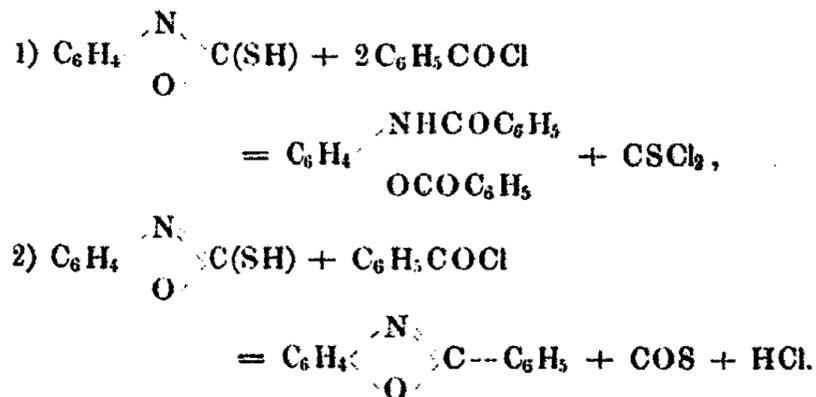
¹⁾ Diese Berichte XI, 2264.

²⁾ Beim Erhitzen über freiem Feuer verharzt die Lösung leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Benzoylchlorid wirkt beim Erhitzen ebenfalls auf Thiocarbamidophenol ein. Das ölige Produkt wurde mit Sodalösung stehen gelassen, wobei es zu einem harten Kuchen erstarrte. Dieser wurde in siedendem, absoluten Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich gelbliche Nadeln ab, welche sich unerwarteter Weise schwefelfrei zeigten. Die Vergleichung der Benzoylderivate des *o*-Amidophenols ergab, dass das *o*-Benzamidobenzoylphenol von Morse und Güssefeld¹⁾ vorlag. Zwar geben diese Forscher den Schmelzpunkt 176° an, während ich 182° beobachtete, indess stellte eine Elementaranalyse die Identität ausser Zweifel.

Ber. für	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOC}_6H_5 \\ \text{OCOC}_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
C	75.71	75.65 pCt.
H	4.73	5.28 v

Aus der Mutterlauge wurde durch Wasser ein Körper gefällt, der aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirte, welche durch Schmelzpunkt (103°) und Eigenschaften als Benzenylamidophenol (Phenylcarbamidophenol) bekannt wurden. Die Entstehung dieser beiden Körper erfolgt nach den Gleichungen:



Oxycarbamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C(OH)}$,

ist von E. Groenik²⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *o*-Amidophenol dargestellt worden. Es entsteht auch durch Erhitzen des Oxyphenylharnstoffs (Schmelzpunkt 154°) in analoger Reaction wie die Thioverbindung: unter Entweichen von Ammoniak und Wasser sublimirt es in perlmutterglänzenden Blättchen. Es gleicht derselben auch sonst in jeder Hinsicht, nur schmilzt es schon bei 137°. Essigsäureanhydrid erzeugt beim Erwärmen ein Acetylderivat: weisse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 387; diese Berichte XV, 370.

²⁾ Bull. soc. chim. N. S. 25, 178.

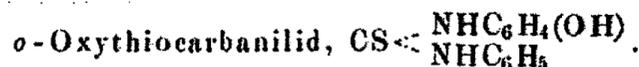
Blättchen vom Schmelzpunkt 95°, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aether, Benzol.

	Ber. für C ₉ H ₇ NO ₃	Gefunden
C	61.02	60.91 pCt.
H	3.95	4.06 »

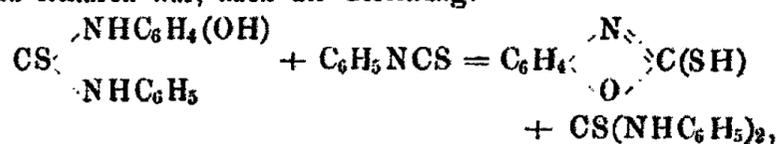
Auch den von P. Griess¹⁾ aus Oxydinitrophenylcarbamid erhaltenen und als Amidocarboxamidonitrophenol resp. Diamidocarboxamidophenol beschriebenen Verbindungen dürfte die Constitution



zukommen, da die als Ausgangsmaterial benutzte Pikraminsäure ein Dinitro-*o*-amidophenol ist.



In der Absicht, diese Verbindung darzustellen, verfuhr ich wie bei dem entsprechenden Paraderivat.²⁾ Es stellte sich jedoch heraus, dass unter diesen Verhältnissen Thiocarbamidophenol und Thiocarbanilid entstanden waren. Da diese Reaktion nur durch secundäre Einwirkung von Phenylsenföl auf primär gebildetes Oxythiocarbanilid zu erklären war, nach der Gleichung:



so wandte ich bei einem zweiten Versuche etwas weniger als die theoretische Menge Senföl an und liess das Gemisch in der Kälte stehen, bis der Geruch nach Senföl verschwunden war. Dann wurde in Wasser gegossen, Alkali zugesetzt und filtrirt. Im Rückstand blieb Anilidocarbamidophenol, während aus dem Filtrat mit Salzsäure ein Körper ausfiel, der aus Weingeist in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 146° auskrystallisirte.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OS	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	63.93	64.22	—	—	
H	4.92	5.48	—	—	»
N	11.48	—	11.42	—	»
S	13.11	—	—	12.89	»

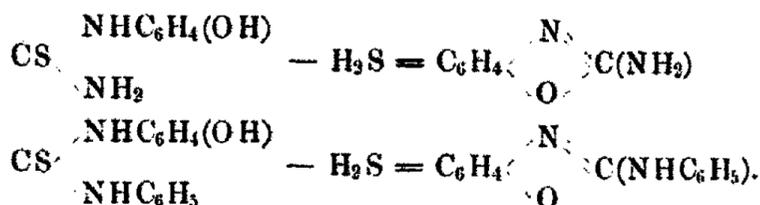
Es war somit die Reaktion der Hauptsache nach in dem gewünschten Sinne verlaufen. Die Entstehung des Nebenproduktes erklärt sich durch Schwefelwasserstoffabspaltung:



¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 5, 4.

²⁾ Diese Berichte XVI, 376.

In der That entsteht sowohl beim Erhitzen für sich als auch durch Behandeln mit Quecksilberoxyd aus obigem Harnstoff Anilidocarbamidophenol. Es entspricht diese Reaktion der Entschwefelung des *o*-Oxyphenylthioharnstoffs, wobei Amidocarbamidophenol gebildet wird: ¹⁾



An den vorstehend beschriebenen Verbindungen zeigt sich in bemerkenswerther Weise wieder die Leichtigkeit, mit der die der Orthoreihe angehörigen Verbindungen innere Condensationen erleiden. Die Anhydroderivate des *o*-Amidophenols sind analog den von A. W. Hofmann dargestellten Anhydroverbindungen des Amidothiophenols²⁾; ich stelle sie im Folgenden mit Angabe der Schmelzpunkte zusammen:

Derivate des Amidophenols			Derivate des Amidothiophenols		
RH ³⁾	30.5°	flüssig	R(O(C ₂ H ₃ O))	95°	60°
RCH ₃	flüssig	flüssig	R(SH)	193°	176° ⁴⁾
RC ₆ H ₅	103°	115°	R(NH ₂)	130°	129°
R(OH)	137°	136°	R(NHC ₆ H ₅)	173°	159°

B. Derivate des *p*-Amidophenols.

Di-*p*-Oxyphenylthioharnstoff, CS[NHC₆H₄(OH)]₂, wird durch Digestion von *p*-Amidophenol (aus Nitrophenol vom Schmelzpunkt 115°) mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Aus Wasser krystallisirt

¹⁾ Bendix, diese Berichte XI, 2264.

²⁾ Diese Berichte XII, 1126 und XIII, 8.

³⁾ R- bedeutet das Radical $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \text{C}$, resp. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \text{C}$.

⁴⁾ Die Kenntniss dieser bisher in der Litteratur nicht verzeichneten Verbindung verdanke ich einer gütigen Mittheilung des Hrn. Prof. Hofmann. Ich konnte mich durch Vergleichung der Eigenschaften von der Analogie beider Thiohydrate überzeugen.

er in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 222° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen, in Alkalien und Alkohol sehr leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	59.26 pCt.
H	4.62	4.78 »

Durch Quecksilberoxyd wird dieser Harnstoff mit der grössten Leichtigkeit entschweifelt. Die filtrirte Lösung gab einen Rückstand, welcher sehr leicht in Alkohol und Alkalien, sehr wenig in Wasser, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Nitrobenzol und Salzsäure löslich ist. Der Körper schmilzt gegen 250° unter Zersetzung, liess sich aber nicht in eine zur Analyse geeignete Form überführen. Indess scheint nach seinen Eigenschaften der Schluss erlaubt, dass der Di-*p*-Oxyphenylharnstoff vorlag.

p-Acetoxyphenylsenföl.

Die leichte Zersetzlichkeit der Oxyamidoderivate liess die Gewinnung eines Oxyphenylsenföls mit den bisher angewandten Reagentien (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Jod) wenig aussichtsvoll erscheinen. Es wurde daher nach dem Vorgange von H. Steudemann¹⁾ der obige Harnstoff mit Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Erkalten das 1½—2fache Volumen Wasser zugegeben. Es fiel ein Oel aus, welches nach mehrtägigem Stehen erstarrte; aus Alkohol umkrystallisirt bildet es weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 36°.

	Ber. für C ₇ H ₉ NO ₂ S	Gefunden
N	7.25	7.52 pCt.

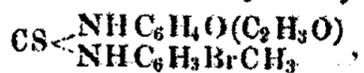
Es war also, wie zu erwarten stand, ein Acetoxyphenylsenföl gebildet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Es zeigt auch beim Erwärmen kaum den charakteristischen Senfölgernuch, dagegen fixirt es leicht Amine. Beim Zusammenreihen mit Anilin geht es in

p-Acetoxythiocarbanilid, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ über,

welches im Aeusseren dem Thiocarbanilid gleicht, aber geschmacklos ist und schon bei 137° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig:

	Berechnet	Gefunden
S	11.19	11.49 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 548.

p-Acetoxyphenyl-*m*-Brom-*p*-Tolylthioharnstoff,

aus Acetoxysenföl und *m*-Brom-*p*-Toluidin, krystallisirt aus Eisessig in weissen Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig, Schmelzpunkt 156°.

	Berechnet	Gefunden
Br	21.07	21.23 pCt.

Beim Uebergiessen des Acetoxyphenylsenföls mit alkoholischem Ammoniak, trat starke Erwärmung ein. Es krystallisirte ein Körper heraus, der durch Schmelzpunkt (214°), Eigenschaften und Analyse als *p*-Oxyphenylthioharnstoff erkannt wurde.

	Berechnet	Gefunden
N	16.67	16.52 pCt.

Es war also zwar der Harnstoff entstanden, allein durch die Wirkung des Ammoniaks zugleich die Acetoxylgruppe verseift worden. Dasselbe Resultat ergab sich bei Anwendung verdünnter, gut gekühlter Lösungen von Senföl und Ammoniak.

Aus der Mutterlange vom Acetoxysenföl wurde durch Abdampfen *p*-Acetamidoacetylphenol¹⁾ in grossen, weissen Blättern vom Schmelzpunkt 150° erhalten.

Ich habe auch versucht, aus dem *m*-Amidophenol (aus Nitrophenol vom Schmelzpunkt 96°) zu analogen Derivaten zu gelangen, indess vergeblich. Beim Vermischen von salzsaurem *m*-Amidophenol mit Kaliumcyanat und Kaliumthiocyanat färbt sich die Lösung sofort blaugrün und verharzt. Durch mehrwöchentliche Digestion mit Schwefelkohlenstoff, wobei sich fortwährend Schwefelwasserstoff abspaltete, wurde so wenig wie durch Phenylsenföl ein fassbares Produkt erhalten.

Da das freie *m*-Amidophenol noch nicht bekannt ist, so versuchte ich dasselbe durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat oder Ammoniak zu erhalten. Indess erst beim Vermischen von höchst concentrirtem Amidophenolsalz mit stärkstem Ammoniak erhielt ich einen sich rasch färbenden Niederschlag, der nach dem Filtriren, Abpressen und Trocknen bei 125° schmolz, zur Analyse jedoch zu unrein war.

Es sei mir schliesslich noch gestattet, eine Zusammenstellung einiger Reaktionen der salzsauren Amidophenole zu geben. Die Versuche werden am Besten so ausgeführt, dass man sehr verdünnte

¹⁾ Ladonburg, diese Berichte IX, 1528.

Lösungen der Amidophenolsalze im Proberöhrchen mit dem Reagens versetzt:

	Ortho-	Para-	Meta-
Eisenchlorid	im ersten Augenblick violette, dann braune Lösung	hochviolette Lösung	braungelbe Lösung
Kaliumdichromat	braune Lösung	dunkler, flockiger Niederschlag; braunviolette Lösung	dunkelbraune Lösung
Chlorkalk	Lösung durch violett und roth in braun übergehend; dunkler flockiger Niederschlag	Lösung violett, durch grün in gelb übergehend; Chinongeruch	rothbraune Lösung
Ammoniak und Silbernitrat	braunschwarzer, flockiger Niederschlag	grauer, pulveriger Niederschlag; violette Lösung	grauer, pulveriger Niederschlag; grüne Lösung

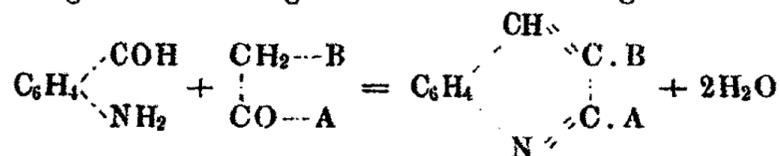
347. Paul Friedländer und C. F. Gohring: Ueber eine Darstellungsmethode im Pyridinkern substituierter Chinolinderivate.

[Mittheilung aus d. Laborat. d. K. b. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

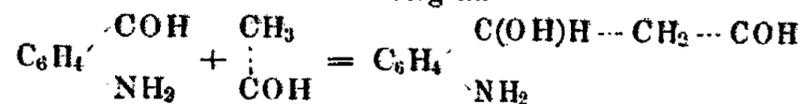
In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns¹⁾ auf eine Reaktion hingewiesen, durch welche man in einfacher Weise vom Orthoamidobenzaldehyd zum Chinolin gelangt.

Man versetzt eine wässrige verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge und isolirt das direkt gebildete Chinolin in bekannter Weise. Eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung hat nun gezeigt, dass dieselbe nicht auf Acetaldehyd beschränkt ist und dass eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen in analoger Weise mit Orthoamidobenzaldehyd unter Bildung von Chinolinderivaten reagiren. Derartige Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung:

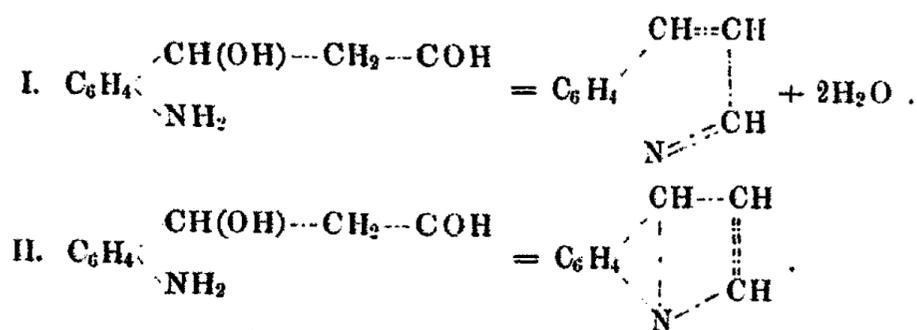


¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte XV, 2573.

und es ist leicht ersichtlich, dass man bei Einwirkung von Ketonen von der Form $\text{CH}_3\text{---CO---C---}$ zu α -Substitutionsprodukten, bei Einwirkung von Aldehyden der Form $\text{---CH}_2\text{---COH}$ zu β -Substitutionsderivaten des Chinolins gelangt. Als Condensationsmittel diente nach dem Vorgang analoger Umsetzungen¹⁾ in allen Fällen verdünnte Natronlauge, durch welche sich die Reaktion meist in der Kälte und in verdünnter wässriger Lösung direkt bis zur Bildung des entsprechenden Chinolinderivates vollzieht. Obwohl hierbei Zwischenprodukte nicht isolirt werden konnten, scheint es nach den Beobachtungen von Baeyer und Drewsen (l. c.) wahrscheinlich, dass die verdünnte Natronlauge zunächst die Entstehung eines aldolartigen Derivats des *o*-Amidobenzaldehyds bewirkt, welches dann durch Wasserabtritt in ein Chinolinderivat übergeht.



Die hierbei stattfindende Wasserabspaltung kann jedoch in verschiedener Weise formulirt werden.



Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln, von denen die zweite sich einigen Beobachtungen von A. Weinberg über Aethylhydrocarbostyryl besser anpasst, lässt sich vielleicht durch eine Untersuchung analoger Condensationsvorgänge am Monomethylorthoamidobenzaldehyd treffen.

Chinolin.

Das in der bereits angegebenen Weise dargestellte Chinolin zeigte die bekannten Eigenschaften dieser Base und lieferte aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

Berechnet		Gefunden
f. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	2.63	2.90 pCt.
Pt	29.01	28.75 "

¹⁾ A. Baeyer und V. B. Drewsen, diese Berichte XV, 2856. Claisen, Ann. Chem. Pharm. 218, 121 u. a. a. O.

α -Methylchinolin (Chinaldin).

Wässrige Lösungen von *o*-Amidobenzaldehyd und reinem Aceton vereinigen sich auf Zusatz von wenig Natronlauge bereits in der Kälte zu α -Methylchinolin, welches in bekannter Weise isolirt wird. Dasselbe bildet ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel von süßlichem, an Chinolin und Aethylcarbostyril erinnernden Geruch, das bei 240° siedet. Eine nähere Untersuchung desselben ergab eine völlige Uebereinstimmung mit dem von Döbner und v. Miller auf anderem Wege dargestellten Chinaldin¹⁾.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, morgenrothen Nadeln (Schmp. 226°) und gab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
f. $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	28.33	28.03 pCt.

Zur völligen Constatirung der Identität wurde die Base durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink nach den Angaben von Jacobsen und Reimer²⁾ in das charakteristische, in schön gelben Nadeln krystallisirende Chinophtalon übergeführt, dessen Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den genannten Autoren bei 232° gefunden wurde.

 α -Phenylchinolin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und etwas überschüssigem Acetophenon in verdünntem Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Acetophenons und Alkohols fällt Natronlauge aus der vorher angesäuerten Lösung α -Phenylchinolin, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form schöner weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 84° erhalten wird. Es ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Säuren, in Wasser fast unlöslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur schwierig.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	87.88 pCt.
H	5.36	5.39 »

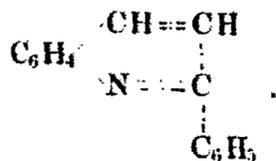
Eine vermuthlich hiermit identische Verbindung von derselben Zusammensetzung und demselben Schmelzpunkt ist bereits vor Kurzem von Grimaux³⁾ durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmt-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2812 und XV, 3075.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1082.

³⁾ Compt. rend. 1883, 584.

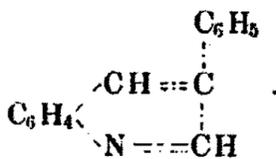
aldehyd dargestellt und als γ -Phenylchinolin bezeichnet, während Döbner und v. Miller¹⁾ die auf demselben Wege dargestellte Verbindung als α -Phenylchinolin ansprechen zu müssen glauben. Der von uns dargestellten Verbindung kommt ihrer Entstehung zufolge zweifellos folgende Strukturformel zu:



β -Phenylchinolin.

Phenyllessigsäurealdehyd (aus Phenylchlormilchsäure dargestellt) vereinigt sich mit *o*-Amidobenzaldehyd auf Zusatz von wenig Natronlauge in der verdünnten alkoholischen Lösung zu β -Phenylchinolin. Man reinigt dasselbe von Zersetzungsprodukten des leicht veränderlichen Phenyllessigsäurealdehyds durch Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure. Dasselbe bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 93° , die durch viel Wasser partiell zersetzt werden. Natronlauge scheidet hieraus β -Phenylchinolin als farbloses Oel ab, welches bei niedriger Temperatur erstarrt, sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und mit Wasserdämpfen, denen es einen angenehmen, dem α -Phenylchinolin sehr ähnlichen Geruch ertheilt, schwer flüchtig ist.

Das salzsaure Platindoppelsalz bildet feine gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Platin gefunden 23.15, berechnet 23.69 pCt. Die Constitution der Verbindung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen, entspricht folgender Formel:



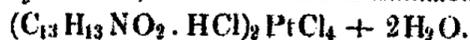
α -Methylchinolin- β -carbonsäureäthyläther.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigäther, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit schon in der Kälte und bei einigem Stehen scheiden sich lange weisse Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im Zustande völliger Reinheit erhalten wurden. Die Verbindung zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1664.

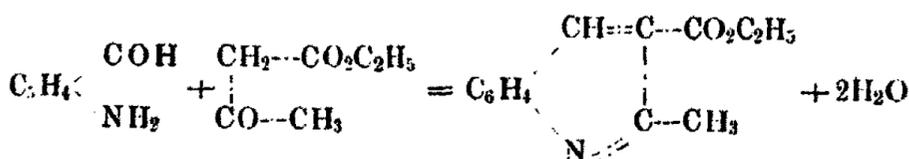
	Berechnet	Gefunden
C	72.55	72.33 pCt.
H	6.04	6.05 »

Dieselbe löst sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser; sie schmilzt bei 71° und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Sie besitzt basische Eigenschaften, löst sich unverändert in Mineralsäuren und gibt aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, das aus heissem Wasser in goldgelben breiten Nadeln krystallisirt; es besitzt die Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
H	4.5	4.11 pCt.
Pt	22.17	21.92 »

Wie sich aus der weiter unten beschriebenen Umsetzung ergibt, ist die Substanz als der Aethyläther einer Lepidincarbonensäure aufzufassen und lässt sich ihre Bildung durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade oder mit wässriger Salzsäure auf 120° wird Aethyl abgespalten. Durch vorsichtiges Neutralisiren der alkalischen oder sauren Lösung lässt sich die freie α -Lepidincarbonensäure als schwer löslichen weissen krystallinischen Niederschlag ausfällen. Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus viel Alkohol in farblosen breiten Nadelchen.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C	70.59	70.29 pCt.
H	4.81	5.09 »

Die Säure schmilzt bei 234° und zersetzt sich dabei in Kohlensäure und α -Lepidin, ihr salzsaures Salz ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung.

Um eine eventuell allgemeine Gültigkeit dieser Reaktion nachzuweisen, wurde die Einwirkung von Amidobenzaldehyd auf den von Baeyer¹⁾ dargestellten Benzoylessigäther in wässriger alkalischer Lösung untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die zum Ein-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.

treten der Reaktion nothwendige Erwärmung einen vorherigen Zerfall des Benzoylessigäthers in Kohlensäure und Acetophenon bewirkt, welches sich dann mit Amidobenzaldehyd zu dem bereits beschriebenen α -Phenylchinolin vereinigt. Dasselbe wurde in Form seines gut krystallisirenden (durch Wasser zersetzbaren) Platindoppelsalzes analysirt und lieferte hierbei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $(C_{15}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	23.56	23.69 pCt.

Oxychinolinmethylketon.

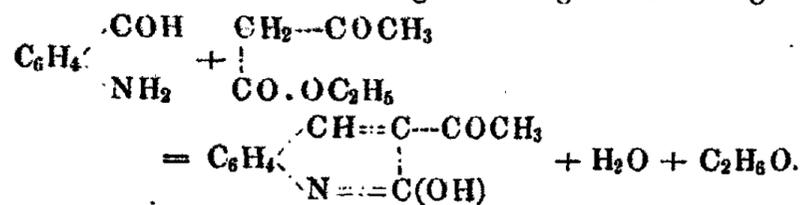
Die Vereinigung von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther kann unter andern Umständen in anderer Weise verlaufen. Erhitzt man beide Verbindungen ohne Lösungsmittel, so tritt bei ca. 160° eine lebhaftere Reaktion unter Entwicklung von Wasser- und Alkoholdämpfen ein. Das feste krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit Aether von überschüssigem Acetessigäther befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 232°, welche nach der Analyse die Formel $C_{11}H_9NO_2$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	70.59	70.24	70.28 pCt.
H	4.81	4.81	— „

Die Verbindung ist isomer mit der oben beschriebenen Lepidincarbonsäure, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften wesentlich von letzterer. Sie ist in kohlensaurem Natron unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Verbindungen mit Mineralsäuren, in denen die Substanz leichter löslich als in Wasser ist, konnten nicht erhalten werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Aus viel heissem Wasser krystallisirt er beim Erkalten vollständig in feinen verfilzten Nadeln aus.

Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen unter Bildung einer flüchtigen nach Chlorchinolin riechenden Verbindung ein.

Wir betrachten die Substanz als ein β -Methylketon des Carbo-styriis und erklären uns ihre Bildung durch folgende Gleichung:



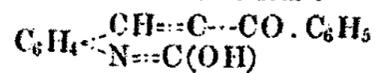
Oxychinolinphenylketon.

In analoger Weise wirken Amidobenzaldehyd und Benzoylessigäther auf einander beim Erhitzen. Die hierbei entstehende Verbin-

ung ist der oben beschriebenen äusserst ähnlich und unterscheidet sich von ihr nur durch ihre schwerere Löslichkeit und durch ihren über 270° liegenden Schmelzpunkt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N O ₂	Gefunden
C	77.10	76.80 pCt.
H	4.41	4.77 „

Ihre Constitution wird durch die Formel



ausgedrückt.

Die Untersuchung wird in dem angedeuteten Sinne fortgesetzt.

348. W. O. Atwater: Zur Chemie der Fische.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Der Zweck dieser Mittheilung ist, einen kurzen vorläufigen Bericht der Resultate der Analysen von 118 Proben von Fischfleisch zu geben. Die Analysen bilden einen Theil einer Untersuchung über die chemische Zusammensetzung und den Nährwerth der als Nahrung gebrauchten amerikanischen Fische und wirbellosen Thiere im Auftrage der Smithsonian-Institution und der Fischerei-Commission der Vereinigten Staaten. Die gebrauchten analytischen Methoden waren folgende:

Vorbereitung zur Analyse. Die Fische ganz oder ausgenommen wurden gewogen, das Fleisch möglichst genau von Haut, Gräten und anderen Abfallstoffen befreit und beide Theile gewogen, das Fleisch sodann fein zerwiegt und sorgfältig zur Analyse gemischt.

Wasserbestimmung. Zwei Proben, gewöhnlich von jeder 100 g, werden während 24 oder 48 Stunden bei 95–96° in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff bis auf einen kleinen Wassergehalt getrocknet, abgekühlt, 24 Stunden oder länger an der Luft stehen gelassen, gewogen, dann gemahlen, durch ein 1mm-Sieb gesiebt, dicht verschlossen und zur Analyse aufgehoben. 1–2 g dieses theilweise getrockneten Fleischpulvers werden wieder im Wasserstoffstrom bis zu constantem oder beinahe constantem Gewicht erwärmt. Ein absolut constantes Gewicht zu erreichen, ist manchmal schwierig oder unmöglich, wahrscheinlich in Folge der fortgesetzten Entweichung von flüchtigen Körpern, namentlich Fetten. Der Gesamtverlust bei beiden Eintrocknungen wird als Wasser gerechnet.

Aschebestimmung. Zur Bestimmung der Rohasche werden ungefähr 5 g des obengenannten Fleischpulvers verkohlt, mit Wasser ausgezogen, der Rückstand eingäschert, der wässrige Auszug beigefügt, eingedampft weiter erhitzt, wodurch eine graue, gewöhnlich so gut wie kohlenfreie Asche erhalten wird. Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche wurde unterlassen.

Fettbestimmung, Aetherextrakt. 0.3 bis 2.0 g des theilweise getrockneten Fleischpulvers werden in dem von Johnson beschriebenen Apparat¹⁾ mit Aether vollständig ausgezogen. Um die vollständige Extraktion des Fettes zu constatiren, ziehen wir es vor, die das Fett enthaltende Flasche durch eine reine Flasche zu ersetzen und die Extraktion erst dann als vollständig zu betrachten, wenn letztere Flasche, nach fortgesetzter Extraktion und nachheriger Austreibung des Aethers, keine Gewichtszunahme zeigt. Aus der das Fett enthaltenden Flasche wird der Aether zuerst verdampft, wobei das einige Zeit dauernde Vertreiben der letzten Reste von Aether im Wasserstoffstrom geschieht. Die Gesamtmenge des Extraktes wird als Rohfett berechnet.

Stickstoffbestimmung. Der Stickstoff wurde mit Natronkalk bestimmt. Die Bedingungen, unter welchen diese Methode zuverlässige und richtige Resultate liefert, namentlich bei den Eiweissstoffen, ist bei Gelegenheit dieser Untersuchung durch mannigfaltige Versuche, deren Ergebnisse, wie ich hoffe, später zur Veröffentlichung gelangen werden, erprobt worden. Vorläufig genügt die Bemerkung, dass unserer Erfahrung zufolge der Verlust des Stickstoffes bei Verbrennung mit Natronkalk eher durch unvollständige Umwandlung des Stickstoffes in Ammoniak, als durch Dissociation oder Oxydation des gebildeten Ammoniaks stattfindet. Wir finden es daher zweckmässig, die Substanz sehr fein zu zertheilen und sorgfältig mit reichlicher Menge von Natronkalk zu mischen, eine ziemlich lange Vorlage von Natronkalk, vorzugsweise in grösseren Stücken in dem Rohre zu haben und die Verbrennung bei mittelmässiger oder etwas hoher Hitze und eher langsam als rasch auszuführen.

Die Genauigkeit der Stickstoffbestimmungen mittelst Natronkalk wurde durch vergleichende volumetrische Bestimmungen controlirt. Bei den volumetrischen Bestimmungen wurden zwei oft vernachlässigte Fehlerquellen berücksichtigt, nämlich die selbst nach längerem Ausaugen mit der Quecksilberluftpumpe in dem Inneren der Verbrennungsröhre zurückbleibende Luft und die Dampfspannung der Aetzkalklösung, über welcher der Stickstoff gesammelt und gemessen wird.

¹⁾ American Journal of Science 3^d Series XIII, 1877 p. 190. Derselbe Apparat ist auch später von Tollens Fres. Zeit. Ann. Chem. Pharm. 17. 1878 p. 320 beschrieben worden.

Die Menge der anhaftenden Luft wurde im Durchschnitt von fünf Verbrennungen mit reiner Oxalsäure zu 0.5 cem bestimmt. Die Correctionen für die Dampfspannung der Aetzkalklösung lässt sich nach den Angaben von Wüllner (Pogg. Annalen 110 S. 570) berechnen. Die Dampfspannung der zu den Analysen gebrauchten Aetzkalklösungen wurde durch den Hrn. Dr. J. H. Long bestimmt und im Einklang mit den Angaben von Wüllner gefunden.

Es wurde eine Reihe von Stickstoffbestimmungen nach der absoluten Methode unter Anwendung der eben genannten Correctionen von Dr. Long, und in denselben Substanzen mit Natronkalk durch die HHrn. Woods und Beamer ausgeführt und zwar mit ganz gut übereinstimmenden Resultaten, wie aus folgenden Zahlen erhellt.

Vergleichende Stickstoffbestimmungen.

	Stickstoff erhalten. Procent.							
	Natronkalk. Methode			Volumetrische Methode				
	a	b	Durchschnitt	a	b	c	d	Durchschnitt
Schwefelsaures Ammoniak	21.21	—	—	21.24	21.16	21.29	21.25	21.23
Oxalsaures Ammoniak .	19.72	—	—	19.84	19.75	19.71	—	19.77
Fischfleisch No. 1 . . .	5.82	5.86	5.88	5.95	—	—	—	—
» » 2 . . .	10.77	10.75	10.76	10.76	—	—	—	—
» » 3 . . .	13.85	13.79	13.82	13.91	—	—	—	—
» » 4 . . .	10.19	10.24	10.22	10.22	—	—	—	—
» » 5 . . .	11.91	11.89	11.90	11.95	—	—	—	—
» » 6 . . .	11.85	11.85	11.85	11.78	—	—	—	—
» » 7 . . .	10.85	10.83	10.84	10.83	—	—	—	—
» » 8 . . .	14.84	14.86	14.85	14.87	—	—	—	—

Eiweissstoffe. Es ist zu allgemeinem Gebrauch geworden die, durch Multiplikation des Stickstoffes mit 6.25 erhaltene Zahl, als Maass der in animalischen sowie vegetabilischen Nahrungsmittel enthaltenen Eiweissstoffe anzunehmen, wobei natürlich sowohl die Variationen der Zusammensetzung der verschiedenen Eiweissstoffe, als auch die nebenbei vorhandenen stickstoffhaltigen Extraktivstoffe ausser Acht gelassen werden.

Wäre diese Annahme richtig, so müsste die Summe des Procentatzes der Reinasche, des Rohfettes, der Eiweissstoffe und des Wassers

genau oder annähernd 100 betragen. Nach meiner persönlichen Meinung wäre es richtiger, die Eiweissstoffe und die stickstoffhaltenden Extraktivstoffe direkt zu bestimmen, was in der That in dieser Untersuchung bei vielen Proben geschehen ist. Wenn man aber die Resultate der hiermit erwähnten Analysen zusammenstellt, so ergibt sich, dass aus 94 Analysen von frischem Fischfleisch die Summe der oben genannten Procentsätze, in nur drei Fällen um mehr als 1 pCt. von 100 abweicht. Die Summe von Rohasche, Rohfett, Proteïn (Stickstoff \times 6.25) und Wasser beträgt nämlich in dem Dorsch No. 11 101.14, in dem Rochen No. 247 102.85 und dem Sea Bass No. 251 101.09. In der Trockensubstanz des Fleisches, sowie in den theilweise getrockneten Fischfleischarten, wie Stockfisch, geräucherte Häringe u. s. w. sind diese Abweichungen natürlich grösser.

Die weitere Diskussion dieser Frage mir vorbehaltend, begnüge ich mich vorläufig in der folgenden Tabelle Stickstoff \times 6.25 als Proteïn anzugeben und die Resultate der Analyse so umzurechnen, dass die Summen von Wasser, Proteïn, Rohfett und Rohasche auf 100 zu stehen kommt, wobei natürlich die Hauptcorrektion sich auf das Wasser bezieht.

Analysen des Fleisches von einigen 64 Exemplaren von Austern, Hummern und anderen als Nahrung gebrauchten wirbellosen Thieren. Bestimmungen der verschiedenen Eiweissstoffe, der stickstoffhaltigen Extraktivstoffe, des Schwefelphosphors und Chlors, sowie sonstige Studien über die Constitution des Fleisches, Untersuchungen über die durch Pepsin und Trypsin in künstlichen Verdauungsversuchen erzeugten Spaltungsprodukte des Fleisches, und Versuche über die Ausnutzung des Fischfleisches durch einen Mann und durch einen Hund sind auch unternommen worden und werden wie ich hoffe, mit den Details der hier mitgetheilten Analysen in einem ausführlicheren officiellen Bericht zur Veröffentlichung gelangen.

Der grösste Theil dieser Analysen sind mit anerkennungswerther Gewissenhaftigkeit und Geschicklichkeit durch meine Assistenten, namentlich von Herrn C. D. Woods ausgeführt worden.

Analysen des Fischfleisches.

	Wasser	Trocken- substanz	Protein	Fett Echlenextract	Asche
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Frische Fische.					
<i>Pomolobus vernalis</i>	72.82	27.18	19.69	6.01	1.48
<i>Micropterus pallidus</i>	78.45	21.55	19.40	0.96	1.19
<i>Micropterus pallidus</i>	74.67	25.33	21.67	2.43	1.23
<i>Micropterus pallidus</i> , Durchschnitt v. 2 Proben	76.56	23.44	20.54	1.69	1.21
<i>Scienops ocellatus</i>	81.40	18.60	16.84	0.53	1.23
<i>Centropristis atrarius</i>	78.48	21.52	19.61	0.49	1.42
<i>Roccus lineatus</i>	78.68	21.32	18.62	1.55	1.15
<i>Roccus lineatus</i>	79.53	20.47	16.94	2.17	1.36
<i>Roccus lineatus</i>	77.13	22.87	18.95	2.81	1.11
<i>Roccus lineatus</i>	75.60	24.40	19.50	3.63	1.27
<i>Roccus lineatus</i>	77.74	22.26	18.94	2.20	1.12
<i>Roccus lineatus</i>	76.52	23.48	17.95	4.61	0.92
<i>Roccus lineatus</i> , Durchschnitt von 6 Proben	77.53	22.47	18.49	2.83	1.15
<i>Tautoga onitis</i>	76.66	23.34	19.26	2.80	1.28
<i>Tautoga onitis</i>	81.22	18.78	17.58	0.55	0.65
<i>Tautoga onitis</i>	79.48	20.52	18.87	0.62	1.03
<i>Tautoga onitis</i>	78.28	21.72	18.92	1.44	1.36
<i>Tautoga onitis</i> , Durchschnitt von 4 Proben	78.91	21.09	18.66	1.35	1.08
<i>Pomatomus saltatrix</i>	78.16	21.84	19.34	1.24	1.26
<i>Myxostoma celata</i>	78.49	21.51	17.97	2.35	1.19
<i>Poronetus triacanthus</i>	69.89	30.11	17.96	11.01	1.14
<i>Argyrosomus tulliber</i>	76.04	23.96	19.23	3.48	1.25
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch)	83.06	16.94	15.41	0.28	1.25
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch)	82.45	17.55	15.90	0.40	1.25
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch)	80.12	19.88	18.18	0.30	1.40
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch)	82.96	17.04	15.74	0.31	0.99
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch)	81.62	18.38	16.68	0.50	1.20
<i>Gadus morrhua</i> (Dorsch), Durchschnitt von 5 Proben	82.04	17.96	16.38	0.36	1.22
<i>Brosmus brosme, americanus</i>	81.95	18.05	16.98	0.17	0.90
<i>Anguilla rostrata</i> (Aal)	69.59	30.41	19.20	10.31	0.90
<i>Anguilla rostrata</i> (Aal)	73.30	26.70	17.72	7.87	1.11
<i>Anguilla rostrata</i> (Aal), Durchschnitt von 2 Proben	71.45	28.55	18.46	9.09	1.00
<i>Petromyzon marinus</i> (?) (Aal)	71.07	28.93	14.98	13.29	0.66
<i>Paralichthys dentatus</i> (Flunder)	83.22	16.78	14.88	0.62	1.28
<i>Paralichthys dentatus</i> (Flunder)	84.77	15.23	13.18	0.77	1.28
<i>Paralichthys dentatus</i> (Flunder), Durchschnitt von 2 Proben	84.00	16.00	14.03	0.69	1.28
<i>Pseudopleuronectes americanus</i>	83.92	16.08	14.45	0.44	1.19
<i>Epinephelus morio</i>	79.73	20.27	18.63	0.48	1.16
<i>Epinephelus morio</i>	78.47	21.53	19.69	0.71	1.13
<i>Melanogrammus aeglefinus</i> (Schellfisch)	80.14	19.86	18.54	0.17	1.15
<i>Melanogrammus aeglefinus</i> (Schellfisch)	81.79	18.21	16.50	0.14	1.57
<i>Melanogrammus aeglefinus</i> (Schellfisch)	82.24	17.76	16.26	0.32	1.18

	Wasser	Trocken- substanz	Protein	Fett Ethenextract	Asche
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Melanogrammus aeglefinus (Schellfisch) . . .	81.42	18.58	17.21	0.35	1.02
Melanogrammus aeglefinus (Schellfisch), Durch- schnitt von 4 Proben	81.40	18.60	17.12	0.35	1.23
Phycis chuss	83.01	16.99	15.34	0.67	0.98
Hippoglossus americanus	79.12	20.88	17.52	2.21	1.15
Hippoglossus americanus	69.86	30.14	18.47	10.53	1.14
Hippoglossus americanus	76.77	23.23	19.61	2.74	0.88
Hippoglossus americanus, Durchschnitt von 3 Proben	75.24	24.75	18.53	5.16	1.06
Clupea harengus (Hering)	68.57	31.43	18.99	10.95	1.49
Menticirrus nebulosus	79.99	21.01	18.88	0.95	1.18
Esox nobilior	75.86	24.14	20.05	2.53	1.56
Scomber scombrus (Makrele)	78.55	21.45	18.26	2.19	1.00
Scomber scombrus (Makrele)	74.24	25.76	17.50	7.02	1.24
Scomber scombrus (Makrele)	73.69	26.31	18.07	6.95	1.29
Scomber scombrus (Makrele)	63.44	36.56	18.91	16.18	1.47
Scomber scombrus (Makrele)	73.52	26.48	19.42	5.85	1.21
Scomber scombrus (Makrele)	75.15	24.85	19.37	4.20	1.28
Scomber scombrus (Makrele), Durchschnitt v. 6 Proben	73.10	26.90	18.57	7.07	1.26
Cybium maculatum (Spanische Makrele) . . .	67.77	32.23	21.35	9.39	1.49
Mugil albula	74.74	25.26	19.45	4.64	1.17
Trachynotus carolinus	67.25	32.75	18.31	13.48	0.96
Trachynotus carolinus	78.05	21.95	19.28	1.64	1.03
Trachynotus carolinus, Durchschnitt von 2 Proben	72.65	27.35	18.79	7.56	1.00
Stizostedion canadensis	80.34	19.66	17.78	0.76	1.12
Morone americana	75.39	24.61	17.90	5.60	1.11
Morone americana	75.64	24.36	20.56	2.52	1.28
Morone americana, Durchschnitt v. 2 Proben	75.52	24.48	19.23	4.06	1.19
Perca fluviatilis (Barseh)	80.49	19.51	17.82	0.55	1.14
Perca fluviatilis (Barseh)	77.90	22.10	19.64	1.12	1.34
Perca fluviatilis (Barseh), Durchschnitt von 2 Proben	79.20	20.80	18.73	0.83	1.24
Stizostedion vitreum	79.61	20.39	18.55	0.47	1.37
Esox lucius (Hecht)	79.73	20.27	18.66	0.58	1.03
Esox reticulatus (Hecht)	79.81	20.19	18.43	0.52	1.24
Esox reticulatus (Hecht)	79.40	20.60	19.00	0.49	1.13
Esox reticulatus (Hecht), Durchschnitt von 2 Proben	70.60	20.40	18.71	0.51	1.18
Pollachius carbonarius	76.06	23.94	21.61	0.78	1.55
Stenotomus argyrops	79.69	20.31	17.45	1.46	1.40
Stenotomus argyrops	71.94	28.06	18.85	7.86	1.35
Stenotomus argyrops	73.19	26.81	19.41	6.01	1.39
Stenotomus argyrops, Durchschnitt v. 3 Proben	74.94	25.06	18.57	5.11	1.38
Lutjanus blackfordii	77.07	22.93	19.68	1.93	1.32
Lutjanus blackfordii	79.06	20.95	19.08	0.54	1.33
Lutjanus blackfordii, Durchschnitt v. 2 Proben	78.06	21.94	19.38	1.23	1.32
Salmo salar (Lachs oder Salm)	66.90	33.10	19.47	12.43	1.20
Salmo salar (Lachs oder Salm)	61.07	38.93	24.60	12.98	1.35

	Wasser	Trocken- substanz	Protein	Fett Ethenextract	Asche
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
<i>Salmo salar</i> (Lachs oder Salm)	60.83	39.17	24.70	13.03	1.44
<i>Salmo salar</i> (Lachs oder Salm), Durchschnitt von 3 Proben	62.93	37.07	22.93	12.81	1.33
<i>Oncorhynchus chouicha</i> (Californischer Salm)	64.14	35.86	18.45	16.40	1.01
<i>Alosa sapidissima</i>	69.37	30.63	18.57	10.76	1.30
<i>Alosa sapidissima</i>	65.12	34.88	19.83	13.57	1.48
<i>Alosa sapidissima</i>	70.57	29.43	18.03	10.06	1.34
<i>Alosa sapidissima</i>	70.78	29.22	18.12	10.20	0.90
<i>Alosa sapidissima</i>	71.89	28.11	20.08	6.50	1.53
<i>Alosa sapidissima</i>	72.01	27.99	18.37	8.08	1.54
<i>Alosa sapidissima</i>	73.83	26.67	18.31	7.01	1.35
<i>Alosa sapidissima</i> , Durchschnitt von 7 Proben	70.44	29.56	18.76	9.45	1.35
<i>Raia</i> - (?) (Rochen)	79.85	20.15	17.69	1.35	1.11
<i>Argosargus probatocephalus</i>	71.54	28.46	20.69	6.68	1.09
<i>Argosargus probatocephalus</i>	78.73	21.27	19.29	0.66	1.32
<i>Argosargus probatocephalus</i> , Durchschnitt von 2 Proben	75.14	24.86	19.99	3.67	1.20
<i>Osmerus mordax</i>	79.66	20.34	16.42	1.93	1.99
<i>Osmerus mordax</i>	78.30	21.70	18.69	1.65	1.36
<i>Osmerus mordax</i> , Durchschnitt von 2 Proben	78.98	21.02	17.55	1.79	1.68
<i>Acipenser sturio</i> (Stöhr)	78.59	21.41	18.08	1.90	1.43
<i>Microgadus tomcodus</i>	8.43	18.57	17.20	0.88	0.99
<i>Christovomer namaycush</i> (Salm)	68.58	31.42	17.57	12.52	1.33
<i>Christovomer namaycush</i> (Salm)	69.29	30.71	19.36	10.18	1.17
<i>Christovomer namaycush</i> (Salm), Durchschnitt von 2 Proben	68.94	31.06	18.46	11.35	1.25
<i>Salvelinus fontinalis</i> (Forelle)	77.40	22.60	18.57	2.61	1.42
<i>Salvelinus fontinalis</i> (Forelle)	79.56	20.44	18.73	0.75	0.96
<i>Salvelinus fontinalis</i> (Forelle)	75.57	24.43	20.24	2.94	1.25
<i>Salvelinus fontinalis</i> (Forelle), Durchschnitt von 3 Proben	77.51	22.49	19.18	2.10	1.21
<i>Coregonus clupeiformis</i>	69.22	30.78	22.73	6.45	1.60
<i>Cynosium regalis</i>	78.70	21.30	17.74	2.38	1.18
Rogen.					
Von No. 245 (Rogen)	73.19	26.81	21.34	3.89	1.58
Gelaichte Fische.					
<i>Salmo salar</i> (Lachs oder Salm) männlich	75.34	24.66	19.17	4.37	1.12
<i>Salmo salar</i> (Lachs oder Salm) weiblich	78.34	21.66	17.66	2.83	1.17
<i>Salmo salar</i> (Lachs oder Salm), Durchschnitt von 2 Proben	76.84	23.16	18.42	3.60	1.14
<i>Salmo salar</i> subsp. <i>sebago</i> (Salm) männlich	78.40	21.60	16.29	4.03	1.28
<i>Salmo salar</i> subsp. <i>sebago</i> (Salm) weiblich	79.52	20.48	17.31	1.96	1.21
<i>Salmo salar</i> subsp. <i>sebago</i> (Salm) Durchschnitt von 2 Proben	78.96	21.04	16.80	2.99	1.25

	Salz	Wasser	Trocken- substanz	Protein	Fett Ethenextract	Asche
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Präparirte Fische.						
<i>Gadus morrhua</i> (Stockfisch, getrocknet)	2.88	14.75	85.25	75.41	1.84	5.12
<i>Scomber scombrus</i> (Gesalzene Makrele)	10.60	42.57	57.43	21.34	22.80	2.69
<i>Gadus morrhua</i> (Stockfisch gesalzen)	20.95	51.74	48.26	23.97	0.24	3.10
<i>Gadus morrhua</i> (Stockfisch gesalzen)	20.22	51.40	48.60	24.82	0.44	3.12
<i>Gadus morrhua</i> (Stockfisch gesalzen) Durchschnitt von 2 Proben	20.58	51.57	48.43	24.40	0.34	3.11
<i>Melanogrammus aeglefinus</i> (Schellfisch geräuchert)	2.06	72.85	27.15	23.38	0.17	1.54
<i>Hippoglossus americanus</i> (Schellfisch geräuchert)	13.05	50.89	49.11	18.43	15.55	2.08
<i>Hippoglossus americanus</i> (Schellfisch geräuchert)	12.87	47.69	52.31	23.01	14.44	1.99
<i>Hippoglossus americanus</i> (Schellfisch ge- räuchert) Durchschnitt von 2 Proben	12.97	49.27	50.73	20.72	15.00	2.04
<i>Clupea harengus</i> (Hering geräuchert)	11.66	34.38	65.62	36.76	15.74	1.46
Eingemacht in Blechbüchsen.						
<i>Scomber scombrus</i> (Makrele)	1.93	68.38	31.62	19.69	8.70	1.30
<i>Oncorhynchus chouicha</i> (Californischer Salm)	0.53	66.02	33.98	21.11	11.08	1.26
<i>Oncorhynchus chouicha</i> (Californischer Salm)	2.19	62.03	37.97	19.95	14.50	1.33
<i>Oncorhynchus chouicha</i> (Californischer Salm)	0.41	57.36	42.64	19.44	21.44	1.35
<i>Oncorhynchus chouicha</i> (Californischer Salm) Durchschnitt von 2 Proben	1.05	61.78	38.22	20.16	15.68	1.33
<i>Clupea pilehardus</i> (?) (Sardinen)	—	56.62	43.38	24.98	12.76	5.64
<i>Oreynus secundi-dorsalis</i> (?) (Thun- fisch)	—	72.61	27.39	21.65	4.05	1.69
<i>Scomber scombrus</i> (Gesalzene Makrele)	9.44	43.34	56.66	16.64	28.02	2.56
<i>Scomber scombrus</i> (Gesalzene Makrele)	11.16	43.48	56.52	17.89	24.81	2.56
<i>Melanogrammus aeglefinus</i> (Schellfisch)	5.59	68.39	31.61	22.18	2.21	1.63

Chemisches Laboratorium Wesleyau University.

Middletown, Conn. U. S. A.

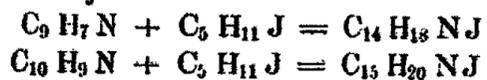
349. Walter Spalteholz: Ueber Farbstoffe aus dem Steinkohlentheerchinolin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXIX.)

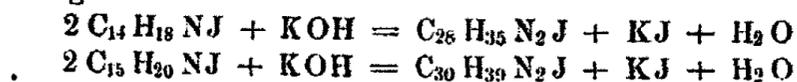
Ende der fünfziger Jahre beobachtete Williams¹⁾, als er, um Homologe des Chinolins herzustellen, Chinolinalkyljodüre mit Silberoxyd behandelte, einen schönen blauen Farbstoff. Diese Entdeckung war insofern von wissenschaftlichem Interesse, als nur das Chinolin aus Cinchoniu, nicht aber das Chinolin des Steinkohlentheers Farbstoffe lieferte und somit ein charakteristischer Unterschied der sonst sich gleich verhaltenden Basen gegeben war. Williams²⁾ benannte die Amylverbindung, welche sich durch eine besonders prachtvolle blaue Nüance auszeichnete, »Cyanin« und beschrieb ihre Eigenschaften und Darstellungsweise. Bei eingehender Untersuchung des Cyanins erkannte A. W. Hofmann³⁾, dass der Farbstoff ein Gemisch der Jodverbindungen von Chinolin- und Lepidin-Derivaten darstellt, was nicht überraschen durfte, da die zur Herstellung angewendete Rohbase lepidinhaltig war. Die Bildung des Farbstoffs erfolgt in zwei Phasen:

1. Ueberführung des Chinolins und Lepidins in Amyl-, Chinolin- und Lepidinammoniumjodür:



und

2. Die unter dem Einfluss von Kali erfolgende Condensation von 2 Molekülen dieser Verbindungen zu einem Molekül einer höheren Ordnung:



Nadler und Merz⁴⁾ fanden bei späteren Untersuchungen für ein von ihnen analysirtes Produkt die Formel $\text{C}_{28} \text{H}_{35} \text{N}_2 \text{J}$, welche einem Chinolin-Cyanin entsprechen würde. Der grossen Unbeständigkeit wegen blieb das Cyanin nur kurze Zeit Handelsartikel und dieser Umstand scheint auch die weitere wissenschaftliche Untersuchung dieses Körpers verzögert zu haben.

Im Jahre 1880 erschienen die interessanten Mittheilungen über die Synthese des Chinolins von Skraup⁵⁾, die Chinolinfrage wurde

¹⁾ R. Soc. Edinb. Trans. XXXI, part. III, 377; Jahresber. 1856, 532.

²⁾ Chem. News I, 15; Chem. Contr. 1860, 384.

³⁾ Lond. R. Soc. Proc. XII, 410; Chem. News CLXXI, 85; Jahrb. 1862, 351.

⁴⁾ Journ. pr. Ch. 100, 129.

⁵⁾ Sitzungsber. der math.-naturw. Cl. 1881, 593.

von Neuem angeregt, von Neuem stiess man auf die Cyaninbildung, welche als alleiniger Unterschied der Chinoline verschiedenen Ursprungs bestehen blieb. Skraup giebt in seiner Mittheilung auch an, dass er aus der Jodmethylverbindung des synthetisch dargestellten Chinolins beim Erhitzen mit Alkali geringe Mengen eines blauvioletten, dem Cyanin ähnlichen Farbstoffs erhalten habe, und kommt durch seine weiteren Untersuchungen¹⁾ zu dem Resultat, dass alle drei Chinoline identisch sind. Seine Nachweise erscheinen so stichhaltig, dass wohl Niemand Einspruch erheben würde, wenn das Verhalten der Chinoline verschiedenen Ursprungs gegen Amyljodür und Kalilauge nicht so auffallend verschieden gewesen wäre. Die jüngst erschienenen Arbeiten von Hoogewerff und v. Dorp²⁾, sowie von Jacobsen und Reimer³⁾ lassen indessen bereits keinen Zweifel mehr darüber, dass die drei Chinoline verschiedenen Ursprungs identisch sind und dass die Farbstoffbildung nur durch zufällige Beimengungen veranlasst wird.

Auch die im Folgendem mitgetheilte Arbeit führt zu einem ähnlichen Ergebniss; sie ist allerdings noch nicht abgeschlossen, indess erlaube ich mir schon heute meine noch unvollständigen Ergebnisse zu veröffentlichen, um nicht durch Untersuchungen, welche jüngst angezeigt worden sind, verhindert zu werden, meine Arbeiten zu Ende zu führen.

Behandelt man das Chinolin aus Steinkohlentheer mit Alkyljodüren und darauf mit wässriger Kalilauge, so erhält man eine Ausscheidung von braunen basischen Oelen, die nach La Coste⁴⁾ aus Gemischen von alkylirten Chinolinen und deren Ammoniumbasen bestehen, daneben aber stets eine kleine Menge eines rothen resp. rothvioletten Farbstoffs enthalten, der sich in der Nüance wesentlich vom Cyanin unterscheidet. Ich habe versucht, diesen Steinkohlentheerchinolinfarbstoff zu isoliren und habe mich insbesondere mit der Aethylverbindung beschäftigt.

Bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Jodäthyl und Chinolin, welches mir durch die Güte der HHrn. Prof. Hofmann und Dr. Krämer in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt wurde, erhält man sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade das schön krystallisirende Aethylchinolinammoniumjodid, neben wechselnden Mengen eines rothen halbflüssigen Produkts. Durch wenig absoluten Alkohol kann die rothe Beimengung dem gelben Jodid entzogen werden; durch einmaliges

¹⁾ Monatshefte f. Chemie, Wien 1881, II, 142.

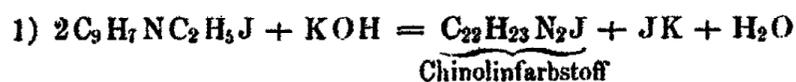
²⁾ Rec. trav. chim. II, 28—30.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1082.

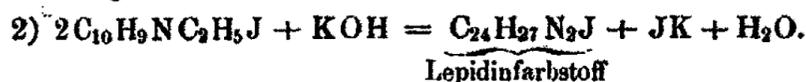
⁴⁾ Diese Berichte XV, 192.

Umkristallisiren aus Alkohol, — in Wasser ist es leicht löslich, — erhält man es in schönen, honiggelben, monoklinen Prismen.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Chinolinäthyljodids mit Kalilauge, so erscheint die oben angegebene Farbstoff-Bildung in dem Masse geringer, als man durch Umkristallisiren das Chinolinäthyljodid reinigt. Es zeigte sich, dass das rothe halbflüssige Nebenprodukt des Jodids, welches noch eine erhebliche Menge des krystallisirten Jodids gelöst enthielt, beim Behandeln mit wässriger Kalilauge ungleich mehr Farbstoff lieferte, als das reine Jodid. Leider gelang es nicht, das rothe Nebenprodukt zu isoliren, wodurch man Aufschluss über die farbstoffgebende Substanz hätte erwarten können. Es wurde deshalb versucht, den Farbstoff selbst in den krystallisirten Zustand überzuführen. Nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es, aus der harzigen Farbstoffmasse durch fortgesetztes Extrahiren und Durchkneten mit Aether, in welchem der Farbstoff unlöslich ist, und nachheriges Befeuchten des bronzefarbig erscheinenden Farbstoffs ein krystallisirendes Produkt abzuscheiden. Nach einmaligem Umkristallisiren des schon gereinigten Produktes aus verdünntem Alkohol erhält man dann den Farbstoff in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen und zugeschärften Tafeln von seltener Schönheit, die einen lebhaften cantharidengrünen Glanz besitzen. Der Farbstoff verhält sich gegen Lösungsmittel ganz analog dem Cyanin. Er löst sich mit prachtvoll carmoisinrother Farbe in Alkohol, Aceton, in geringer Menge auch in Wasser, ist aber unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Säuren werden die Lösungen entfärbt und auf Zusatz von Alkalien scheidet sich der Farbstoff in amorphen, feinvertheilten braunrothen Flocken wieder aus. Die mit dem Cyanin übereinstimmenden Eigenschaften liessen vermuthen, dass auch die Constitution des Farbstoffs eine dem Cyanin analoge und nur insofern verschiedene sei, als er statt der Amyl- die Aethylgruppe enthalte. Allerdings blieb die Frage offen, ob der Farbstoff als ein Chinolin- oder als ein Lepidinderivat aufzufassen sei. Im ersteren Falle würde er wie folgt entstanden sein:



anderenfalls gälte die Gleichung:



Die berechneten Procentzahlen stellen sich für

	I. $C_{22}H_{23}N_2J$	II. $C_{24}H_{27}N_2J$
C	59.728	61.28
H	5.204	5.74
N	6.335	5.96
J	28.731	27.02

Die Analysen des bei 105° getrockneten Farbstoffs ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.
C	59.58	59.01
H	5.6	5.67
J	27.22	27.46

Die für den Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe könnten veranlassen, den Farbstoff als ein Chinolinderivat zu betrachten, wenn nicht die Jodbestimmungen so wesentlich zu niedrige Zahlen gegeben hätten. Nimmt man 1 Molekül Wasser im Lepidinfarbstoff an, so gestalten sich die Procentzahlen, wie folgt:

$$C_{24}H_{27}N_2J + H_2O$$

C	59.02
H	5.94
J	26.02

Auch in diesem Falle lässt sich der zu niedrig gefundene Wasserstoff und der zu hoch gefundene Jodgehalt nicht mit der obigen Formel vereinbaren.

Die Analysen des bei 120° getrockneten Farbstoffs gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{27}N_2J$ Lepidinfarbstoff
	I.	II.	
C	61.18	61.33	61.28
H	5.66	5.58	5.74
J	27.48	27.22	27.02
N	6.76	—	5.96

Diese Zahlen schienen zunächst darauf hinzudeuten, dass der Farbstoff ein Lepidinderivat ist. Ich glaubte daher bessere Ausbeuten (sie betrug nur 2 pCt.) erzielen zu können, indem ich statt des Chinolins das Lepidin den angegebenen Reaktionen unterwarf. In diesem Falle aber entstand nicht der rothe, sondern nur in geringer Menge ein blauer, auch krystallisirbarer Farbstoff, der vielleicht identisch mit dem von Williams aus dem Chinolin des Cinchonins erhaltenen Aethylfarbstoff sein dürfte. Die geringe Ausbeute jedoch schloss vor der Hand eine Untersuchung dieses interessanten Körpers aus. In einer letzthin erschienenen Arbeit haben E. Jacobsen und C. L. Reimer¹⁾ festgestellt, dass bei der Bildung des rothen aus Chinolin und Benzotrichlorid erhaltenen Farbstoffs das von Döbner und v. Miller²⁾ entdeckte Chinaldin eine wesentliche Rolle spielt; ich versuchte daher

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1082.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2812.

auch, ob bei der Cyaninbildung vielleicht ebenfalls das Chinaldin be-
theiligt wäre. Hr. Dr. Döbner stellte mir freundlichst das nothwendige
Chinaldin zur Verfügung und es war mir in der That möglich, aus
einer Mischung von Chinaldinjodäthylat und dem krystallisirbaren
(nicht dem rothen halbflüssigen) Chinolinjodäthylat in kurzer Zeit
einige Gramm des schön krystallisirten Farbstoffs herzustellen, welcher
genau dieselben Eigenschaften wie das aus Steinkohlentheerchinolin erhal-
tene Produkt zeigte. Das Chinaldinäthyljodid, $C_{10}H_9NC_2H_5J$, isomer
dem Lepidinäthyljodid, krystallisirt in strohgelben Nadeln, ist merklich
schwieriger löslich in Wasser als das Chinolinäthyljodid und zersetzt
sich erst beim Erhitzen auf 226° , während das Chinolinäthyljodid
schon bei 100° vorübergehend roth gefärbt wird und bei 118° schmilzt.

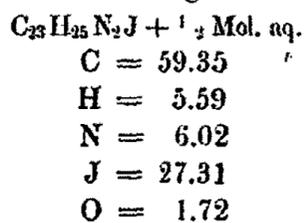
Das Chinaldinäthyljodid allein liefert den Farbstoff ebensowenig,
wie das gereinigte Chinolinäthyljodid. Das Jodid aus künstlichem
Chinolin, welches vollkommen lepidinfrei ist, bildet allein auch keinen
Farbstoff, liefert aber mit Chinaldinäthyljodid denselben Farbstoff,
wie das aus dem rohen Steinkohlentheerchinolin gewonnene Jodid.
Hierdurch wird von Neuem bestätigt, dass das gereinigte Chinolin
aus dem Theer mit dem künstlichen Chinolin identisch ist.

Zur Darstellung des Farbstoffs wurde wie folgt verfahren: Man
löst 1 Theil Chinaldinäthyljodid und 2 Theile Chinolinäthyljodid in
heissem Wasser, setzt Kalihydrat im geringen Ueberschuss zu und
erhitzt kurze Zeit, es scheidet sich bald der Farbstoff in grünen,
glänzenden, von Harz eingehüllten Krystallen aus. Durch Behandeln
mit Aether kann man das Harz leicht entfernen und der Farbstoff
bleibt im krystallisirten Zustande zurück.

Die Analysen des bei 105° getrockneten Farbstoffs ergaben

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	59.18	59.40	59.50 pCt.
H	5.60	5.56	5.70 "
J	27.15	26.95	— "

Die gefundenen Zahlen kommen denjenigen sehr nahe, welche bei der
Analyse des bei derselben Temperatur getrockneten Farbstoffs aus
Rohchinolin erhalten wurden und deuten auf ein Condensationsprodukt
von 1 Molekül Chinolinäthyljodid, 1 Molekül Chinaldinäthyljodid und
 $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser hin, welchem folgende Werthe entsprechen:



Trocknet man den durch Mitwirkung von Chinaldinäthyljodid erhaltenen Farbstoff bei 135°, so geben die Analysen folgende Resultate:

	I.	II.
C	61.31	61.38
H	5.51	5.66
J	27.6	—

Auch diese letzten Zahlen stimmen genau überein mit denjenigen, welche bei der Analyse des bei 120° getrockneten Farbstoffs aus Rohchinolin gefunden wurden.

Die Analysen deuten also darauf hin, dass die aus dem Rohchinolin und aus einer Mischung von reinem Chinolin und Chinaldin entstehenden Farbstoffe identisch sind.

Die Analysen des bei höherer Temperatur getrockneten Farbstoffs entsprechen annähernd der Formel $C_{33}H_{25}N_2J$, mithin dem wasserfreien Farbstoff, welcher folgende Zahlen besitzt:

$$C = 60.53$$

$$H = 5.48$$

$$J = 27.85$$

$$N = 6.14$$

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt deutet auf eine geringe, beim Trocknen bereits eingetretene Zersetzung des Farbstoffs hin.

In welcher Weise die Condensation von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid erfolgt, hoffe ich durch weitere Untersuchungen aufzuklären.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Direkte und indirekte Bestimmung der Zersetzungswärme des Ozons von H. G. L. van der Meulen (*Rec. trav. chim.* 11, 69). Verfasser giebt die ausführliche Beschreibung der Apparate und Beobachtungen, durch welche er die Zersetzungswärme des Ozons zu messen versucht hat (vergl. *diese Berichte* XV, 511). Als definitives Resultat findet derselbe für den Wärmewerth der Oxydation von arseniger Säure durch Ozon ($\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq. } 2\text{O}_3$) = 143.60 Cal. Da die Oxydationswärme für freien Sauerstoff nach J. Thomsen 78.71 Cal. beträgt, so müssen bei der Zersetzung des Ozons in freien Sauerstoff 65.19 Cal. frei werden. Die direkte Zersetzung des Ozons im Calorimeter durch Platinmohr hat dem Verfasser den Wärmewerth 71.80 Cal. ergeben.

Horstmann.

Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern von M. Schalfjew (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 210). Verfasser unterwarf einer vergleichenden Untersuchung der theoretischen und der durch Versuche gefundenen specifischen Volumina folgende Verbindungen: ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, dann Glycole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$, Aether der Glycole und Glycerine, verschiedene mehrwerthige Säuren, Ester mehrwerthiger Säuren und Alkohole, einfache und gemischte Aether und Ester ungesättigter Säuren, endlich auch verschiedene aromatische Verbindungen: Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Phenole und Alkohole. Indem er bei seinen Untersuchungen beständig auf dem Boden der allgemein angenommenen Ansichten über die Struktur chemischer Verbindungen blieb und einen rein analytischen Weg verfolgte, stiess Schalfjew auf keine einzige Thatsache, die den angenommenen Grössen der Volumina der Elemente widersprochen hätte. Die theoretischen Volumina fielen immer mit denjenigen zusammen, die durch Versuche

bei leicht zugänglichen Temperaturen gefunden werden konnten. Keines der berechneten Volumina einer Verbindung war grösser, als das Volumen derselben Verbindung bei deren Siedetemperatur. Hinsichtlich der spezifischen Volumina des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs in den untersuchten Verbindungen zog Schallejew folgende allgemeine Schlussfolgerungen. 1. Die Volumina des Kohlenstoffs hängen von der Sättigung, Struktur und dem Typus der Verbindungen ab. 2. Die Verbindungen der Fettreihe sind Derivate des Kohlenstoffs, dessen Volumina durch ungrade Zahlen ausgedrückt werden. 3. Die Verbindungen der aromatischen Reihe sind Derivate des Kohlenstoffs, dessen Volumina geraden Zahlen entsprechen. 4. Bei gleicher Sättigung ist das Volumen des Kohlenstoffs in den Verbindungen der Fettreihe grösser, als in denen der aromatischen Reihe. In den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ist für erstere $C_1 = 21$, für letztere $C_1 = 12$. Bei geschlossener Kette dagegen ist in den Verbindungen der Fettreihe das Volumen des Kohlenstoffs kleiner, als in den aromatischen Verbindungen. 5. Die Ausdrücke: einfache, doppelte und dreifache Bindung entsprechen nicht dem wirklichen Verhalten der Kohlenstoffatome untereinander weder im direkten, noch im umgekehrten Sinne. 6. Die Volumina des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind veränderlich und werden durch den Typus der Verbindung bedingt. 7. Die Volumina des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs werden durch ganze Zahlen ausgedrückt. C = 3, 6, 9 18. H = 7, 14. O = 4, 8, 16.

Jawein.

Das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleies und Strontiums von G. Böldänder (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 1883, 396—7; aus Inaugur.-Dissert. Breslau 1883) ist annähernd das mittlere der Componenten, d. h. es lässt sich nach der Formel $\alpha_n = \frac{n\alpha + (100-n)\alpha_1}{100}$ berechnen, wenn n die Anzahl der Moleküle des Salzes mit dem Drehungsvermögen α bedeutet, welche mit $100-n$ Molekülen des anderen Salzes mit dem Drehungsvermögen α_1 vermischt sind. Ferner hat Verfasser das Resultat bestätigt, dass die procentische Zusammensetzung der aus einer Lösung sich abscheidenden Krystalle eine ganz andere ist als die der Lösung und der zurückbleibenden Mutterlauge.

Gabriel.

Untersuchung der Bildung und der Eigenschaften des wasserfreien Natriumoxyds von N. Beketow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 277). Bei seinen Untersuchungen über die gegenseitige Verdrängung der Elemente fand Verfasser, dass die physikalische Dichte derselben (D) sich als ein Produkt des Atomgewichts (p) mit der chemischen Dichte oder der relativen Anzahl (n) der Atome in der

Volumeneinheit ausdrücken lässt: $D = np$. Da aber andererseits die Verdrängung auch durch die grössere oder geringere Energie der chemischen Einwirkung, die durch die freiwerdende Wärmemenge gemessen wird, beeinflusst ist, so muss diese Energie auch eine Funktion des Atomgewichts und der chemischen Dichte sein. Beketow hat nun schon viel früher gezeigt, dass die Energie einer Reaktion nicht allein von den beiden genannten Eigenschaften eines jeden der sich vereinigenden Körper (oder Aequivalente), sondern auch von dem gegenseitigen Verhältniss dieser Aequivalente abhängt, indem die beständigsten Verbindungen dann entstehen, wenn dieses Verhältniss sich der Einheit nähert, d. h. wenn die sich vereinigenden Massen möglichst gleich sind. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, bietet die Gruppe der Alkalien, an die sich der Wasserstoff und das Silber anschliessen, ein besonders günstiges Untersuchungsfeld. Es mussten jedoch dazu noch einige fehlende Daten, wie z. B. die Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, dessen Darstellungsweise und chemische Eigenschaften genauer untersucht werden. Versuche, das Natriumoxyd nach Davy durch Einwirken von metallischem Natrium auf das geschmolzene Monohydrat darzustellen, ergaben immer nur das unveränderte Hydrat NaHO , das sich auch in, bis zur Rothgluth erhitzten kupfernen Cylindern, in die überhitzter Wasserdampf eingeleitet und Natriumstückchen geworfen wurden, bildete. Wegen Unausführbarkeit dieser überall angegebenen Darstellungsmethode, bereitete Beketow das Natriumoxyd durch direktes Verbrennen von Natrium in kupfernen Cylindern, indem er in dieselben allmählich geschmolzenes Natrium tröpfeln liess und ein Gemisch von 1 Volumen Sauerstoff mit 4 Volumen Luft leitete. Je schneller die Verbrennung verlief, ein desto reineres Produkt bildete sich. Die Cylinder müssen beständig in heller Rothgluth erhalten werden, damit kein Natriumhyperoxyd entstehe. Zuletzt wurde noch auf dem Gebläse stark erhitzt. Bei gelungenen Versuchen wurde das Oxyd als eine dichte, halbgeschmolzene, rosafarbige Masse erhalten, die sich in Wasser, ohne Gasausscheidung zu einer klaren Flüssigkeit löste, indem ein schöner Niederschlag von metallischem Kupfer zu Boden rann. Zu den kalorimetrischen Versuchen wurden nur diejenigen Proben des Natriumoxyds benutzt, die nur metallisches Kupfer, das nicht im geringsten die weitere thermische Reaktion beeinflusste, und etwas Natrium enthielt, da letzteres immer leicht zu bestimmen war und das thermische Verhalten desselben ohne weiteres in die Rechnung gebracht werden konnte; ausserdem sicherte dasselbe vor der Bildung von Kupferoxydul. An Kohlensäure und Wasser wurden immer nur Spuren aufgefunden. Die Bestimmung der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds machte bedeutend geringere Schwierigkeiten, als die Darstellung von

genügend reinen Proben desselben, da die Lösung sehr schnell verläuft und jede Beobachtung nur 3—4 Minuten beansprucht. Für die volle Hydratations- und Lösungswärme der Reaktion $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{aq}$ fand Beketow in runder Zahl + 55.000 c, wodurch, wenn ausserdem die Oxydationswärme des Natriums in Betracht gezogen wird, die heftige Einwirkung des Natriums auf Wasser vollkommen erklärt wird. Auch die oben bewiesene Unmöglichkeit, das zweite Wasserstoffatom des Wassers durch Natrium, ja selbst bei ziemlich hoher Temperatur, zu ersetzen, findet durch die gefundene Zahl ihre Erklärung. Nach Berthelot entspricht nämlich die Hydratations- und Lösungswärme der Reaktion $2\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O} + \text{aq} = 19.560 \text{ c}$, woraus für die Reaktion $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O} = + 55.000 - 19.560 = 35.440 \text{ c}$ folgen oder für ein Molekül des Hydrats = + 17.720 c. Wird zu der letzten Zahl die Oxydationswärme eines Wasserstoffatoms addirt, so erhält man die Summe 52.220 c, die um + 2090 c grösser ist, als die Oxydationswärme eines Natriumatoms (50.130 c). Die Reaktion $\text{NaHO} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ würde also keine exothermische, sondern eine endothermische sein, die 2090 c absorbiren müsste. Wenn sich nun aber der Wasserstoff im Monohydrat nicht durch Natrium ersetzen lässt, so muss umgekehrt die Reaktion der Verdrängung eines Natriumatoms im Oxyde durch Wasserstoff verhältnissmässig leicht verlaufen. Um dies zu beweisen, wurde nur Kupfer enthaltendes Natriumoxyd in ein eingebogenes, oben zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, das über Quecksilber mit Wasserstoff gefüllt wurde. Beim Erwärmen stieg in der That noch vor dem Erweichen des Glases das Quecksilber und im Natriumoxyde konnte metallisches Natrium leicht aufgefunden werden. Wasserstoff und Natrium können sich also gegenseitig aus ihren Sauerstoffverbindungen verdrängen, ohne dabei dem Princip der Maximalarbeit zu widersprechen, da beide Reaktionen unter Wärmeausscheidung vor sich gehen. Die Bildung des Monohydrats aus dem wasserfreien Oxyde verlangt die Verwerfung der früheren Formel $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$, durch die aber die Ausscheidung der bedeutenden Wärmemenge beim Einwirken des ersten Wassermoleküls auf das Oxyd sich leicht erklären liess. Um diese Wärmeausscheidung unter Zugrundelegung der Formel $\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O}$ erklären zu können, zieht Beketow in den drei Verbindungen $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ und $\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O}$ die drei unter sich äquivalenten metallischen Massen, 2, 46 und 24, die sich alle mit 16 Aequivalenten Sauerstoff verbinden, in Betracht. Bei der Vereinigung des gemischten Radikals (NaH) werden 102 c und nicht 84.5 c frei, was man eigentlich als Mittel aus den Verbindungswärmen des Wasserstoffs und des Natriums mit Sauerstoff erwarten müsste. Der auf

diese Weise entstehende Ueberschuss wird nun nach Beketow aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Verhältniss der chemischen Energie zu der grösseren oder geringeren Gleichheit der Massen der sich verbindenden Körper erklärt. In den vorliegenden Verhältnissen: $\frac{\text{Na}_2}{\text{O}}$

$= \frac{46}{16}$; $\frac{\text{H}_2}{\text{O}} = \frac{2}{16}$ und $\frac{\text{NaH}}{\text{O}} = \frac{24}{16}$ nähert sich nämlich letzteres am meisten der Einheit. Am beständigsten sind ja diejenigen Oxyde, wo dieses Verhältniss am besten dieser von Beketow schon 1859 aufgestellten Regel entspricht, wie z. B. bei der Kieselerde das Verhältniss $\frac{14}{16}$ und bei der Thonerde das von $\frac{18}{16}$.

Bei seinen weiteren Versuchen reines Natriumoxyd aus leicht reducibaren Oxyden darzustellen, erhielt Beketow als er Natriumamalgam mit Quecksilberoxyd in äquivalenten Mengen im eisernen Tiegel erhitzte, allem Anscheine nach, die Verbindung Na_2HgO_3 , deren grauweisse Farbe, durch die geringsten Mengen von Wasserdampf, schon beim Anhauchen, röthlich wird.

Die Kenntniss der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds hätte auch, unter Benutzung der thermochemischen Daten von Berthelot und Thomsen, die merkwürdige Energie, mit der die Vereinigung des Natriumoxyds mit Kohlensäure verläuft, voraussagen lassen. Die Verbindungswärme dieser beiden Anhydride beträgt + 75280 c. Auch die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumoxyd war vom thermochemischen Standpunkte aus vorausszusehen, da die Summe der Bildungswärmen: $(\text{CO} + \text{O} = 67 \text{ c}) + (\text{CO}_2 + \text{Na}_2 = 75 \text{ c}) = 142 \text{ c}$ um + 42 c grösser ist, als diejenige des Natriumoxyds. Schon bei Temperaturen zwischen 290—310° erscheinen in mit Kohlenoxyd umgebenen Natriumoxyde metallische Tropfen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2$, und zwar nur in dieser einen Phase, da die binäre Formel $\text{Na}_2\text{O}, \text{CO}_2$ thermochemisch nicht zulässig ist. Ueber 320° beginnt die Bildung einer schwarzen Verbindung des Kohlenoxyds mit Natrium. Jawein.

Ueber die Dissociationsspannung des festen Schwefligsäurehydrates von H. Bakhuis Rooseboom; durch *Rec. trav. chim.* II, 98—99; aus *Acad. Roy. Sci. Amsterd.* 26. Mai 1883. Die Zersetzung des festen Schwefligsäurehydrats im geschlossenen Gefäss findet ihre Grenze durch ein Tensionsmaximum des entwickelten Schwefelbioxydes, welche unabhängig ist von der dissociirten Menge. Diese Tension steigt von 0.305 m bei 0° auf 1.15 m bei 10° und beträgt bei 7° 1 Atm. = 0.76 m. Gabriel.

Ueber die Ausdehnung und Zusammenziehung der wässrigen Lösungen von Glycerin von A. Emo (*Beibl. Ann. Phys.*

Chem. 1883, 349—350, aus *Riv. Scient. Industr. Firenze* 1882, 20 pp).
In nachstehender Tabelle bedeutet x den Procentgehalt der Lösung
an Glycerin, α und β sind die Constanten der Formel

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

x	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^{10}$	x	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^{10}$
100	4853	4895	50	3864	15910
90	4698	7859	40	3320	20320
80	4698	8813	30	2509	25840
70	4588	9989	20	1860	30390
60	4402	12030	10	1214	33410

Ein Maximum der Contraction findet bei einer Lösung von
43 Theilen Wasser auf 57 Theile Glycerin statt.

Gabriel.

Ueber die Sulfide des Phosphors von Isambert (*Compt. rend.*
96, 1771). Verfasser sucht seine Ansicht, dass die Subsulfide des
Phosphors keine chemischen Verbindungen, sondern lediglich Auf-
lösungen des Phosphors in Schwefel sind, gegen Lemoine durch eine
weitere Thatsache zu erhärten, dass nämlich beim Erhitzen der Sub-
sulfide im Vacuum auf 100° der Phosphor überdestillirt und der
Schwefel im Rückstand bleibt.

Pinner.

Untersuchungen über die Gewinnung krystallisirter Borate
auf nassem Wege von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1663). Auf fol-
gendem Wege hat Verfasser borsaure Salze des Calciums, Strontiums,
Baryums, Magnesiums, Cadmiums, Nickels, Cobalts, Zinks, Kupfers
u. s. w. in krystallisirtem Zustande zu gewinnen vermocht. Man löst
die betreffende Base (oder deren Carbonat) bei mässiger Temperatur
in bei 40° gesättigter Borsäurelösung und lässt die filtrirte Lösung
verdunsten. Es krystallisirt alsdann ein Salz der Formel $M^x B_2 O_{13}$
 $+ x H_2 O$, z. B. $Ca B_4 O_7 + 12 H_2 O$. Erhitzt man diese Lösung, so
trübt sie sich bei ca. 70° und beim Kochen setzt sich ein reichlicher
Niederschlag ab, der beim Erkalten sich wieder löst. Giesst man je-
doch die heisse Flüssigkeit vom Niederschlag fast vollständig ab, so
wird der letztere bei gewöhnlicher Temperatur allmählich krystalli-
nisch und besitzt dann die Zusammensetzung $M B_4 O_7 + x H_2 O$, z. B.
 $Ca B_4 O_7 + 3 H_2 O$. Fügt man endlich zu dem amorphen Niederschlag,
den man durch Boraxlösung in der Lösung eines Metallsalzes erhält,
einen Ueberschuss der betreffenden Base bei 10°, so ballt er sich zu-
sammen und verwandelt sich in wenigen Stunden in glänzende Kry-
stalle der Zusammensetzung $M B_2 O_4 + x H_2 O$, z. B. $Ca B_2 O_4 + 7 H_2 O$.
— Die einzelnen Salze sind übrigens in der Abhandlung nicht be-
schrieben.

Pinner.

Ueber gebrannten Gyps von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, 1668). Da der gebrannte Gyps stets ca. 4—9 pCt. Wasser enthält, hat Verfasser versucht, ob nicht ausser dem gewöhnlichen Gyps $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ein anderes, bei der Temperatur, welcher der gebrannte Gyps ausgesetzt gewesen ist, beständiges Hydrat existirt. Er hat deshalb 10 g gepulverten Gyps auf 155° erhitzt und gefunden, dass derselbe 1.56 g H_2O abgab, d. h. 1.5 Mol. H_2O , erst bei ca. 200° wird derselbe vollständig wasserfrei. Er nimmt deshalb im gebrannten Gyps die Verbindung $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ an, welcher ein Wassergehalt von 6.2 pCt. Wasser entspricht. Eine gleiche Zusammensetzung ($\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) besitzt, wie Johnston im Jahre 1848 gezeigt hat, der Kesselstein der Schiffskessel und Verfasser hat solchen Kesselstein auf sein Vermögen, mit Wasser zu erhärten, untersucht und gefunden, dass dieser als feines Pulver mit Wasser angerührt, nach drei bis vier Tagen erhärtet. Dass die Erhärtung so viel mehr Zeit erfordert als der gebrannte Gyps, darf nicht auffallen, da der Gyps durch das Brennen so äusserst porös wird, während der Kesselstein krystallinisch und kompakt ist.

Pinner.

Ueber die Hydrate des Baryums von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 96, 1730). Hr. Maumené, der sein eigenes chemisches System besitzt, bestreitet die Regelmässigkeit der Zusammensetzung der basischen Hydrate als $\text{R}'\text{OH}$ oder, wie er schreibt, $\text{RO} + \text{HO}$ ($0 = 8$) und $\text{RO} + x\text{H}_2\text{O}$. So versichert er, dass die Baryumhydrate thatsächlich folgendermassen zusammengesetzt seien: das in der Glühhitze geschmolzene Hydrat nicht $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{BaO} + 1.214\text{H}_2\text{O}$, das in mässiger Wärme krystallisirte sei $\text{BaO} + 2.83\text{H}_2\text{O}$, das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte $\text{BaO} + 8.5\text{H}_2\text{O}$, das geschmolzene Natriumhydrat sei $\text{Na}_2\text{O} + 1.14\text{H}_2\text{O}$, das aus Wasser krystallisirte $\text{Na}_2\text{O} + 3.44\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. Ob seine Substanzen so rein gewesen, dass durch sie derartige Fragen entschieden werden könnten, giebt Hr. Maumené nicht an.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Schwerspath, Cölestin und Anhydrit von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 1734). Verfasser hat gefunden, dass die Sulfate der alkalischen Erden in sehr erheblicher Menge löslich sind in geschmolzenen Chloriden, namentlich in Chlormangan, Chlornatrium und Chlorkalium, so wie in den Chloriden ihres eigenen Metalles. Dadurch ist es möglich, diese Sulfate in krystallisiertem Zustande zu gewinnen und die Krystalle besitzen dieselbe Form, dieselbe Dichte und dieselbe Härte wie die in der Natur vorkommenden Mineralien.

Pinner.

Ueber das Spektrum des Berylliums, nebst Bemerkungen über die Stellung dieses Metalles unter den Elementen von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1883, 316—319). Gestützt auf die Beob-

achtung, dass Elemente gleicher Gruppen sehr deutliche Analogien in der Anordnung ihrer Spektren zeigen, suchte der Verfasser durch Untersuchung des Spektrums des Berylliums Sicherheit über dessen Stellung im periodischen Systeme zu gewinnen. Er entwarf das Funkenspektrum des Chlorberylliums und bestimmte fünf Linien, für welche $\lambda = 3320.5$ beziehentlich 3130.2 — 2649.4 — 2493.2 und 2477.7 ist. Nach Nilson und Petterson soll das Beryllium das erste Glied der Reihe sein, in welcher auch Scandium und Yttrium stehen. Nach dem Verfasser ist jedoch der Charakter des Spektrums durchaus verschieden von dem der genannten beiden Erdmetalle, ebenso ohne Beziehung zu dem Spektrum des Bors, Siliciums oder Kohlenstoffs, dagegen zeigt es Analogie mit dem des Lithiums und auch mit dem des Calciums, weshalb der Verfasser es als zweiatomiges Element in eine Reihe mit Calcium, Strontium und Baryum stellt. Schertel.

Einwirkung von Schwefelblei auf die Metallchloride von A. Levallois (*Compt. rend.* 96, 1666). Reibt man gefälltes Schwefelblei oder fein gepulverten Bleiglanz mit mit Alkohol befeuchtetem Sublimat zusammen, so beobachtet man eine beträchtliche Wärmeentwicklung; erhitzt man die Masse schwach in einem Sandbade, so wird sie vollständig weiss und stellt nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol, behufs Entfernung des überschüssigen Sublimats, ein weisses, amorphes Pulver dar, welches durch Wasser zersetzt wird, am Licht schnell sich schwärzt und die Zusammensetzung $3\text{PbS} \cdot 4\text{HgCl}_2$ besitzt. — Mit einem grossen Ueberschuss von Chlorzink auf 200° erhitzt, liefert das Schwefelblei eine weisse, zerfliessliche Masse, die nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol, $\text{PbS} \cdot \text{ZnCl}_2$, zusammengesetzt ist und durch Wasser gelb, dann schwarz wird. — Anders verlaufen die Reaktionen, wenn man Schwefelblei mit einem Metallchlorid und Wasser in geschlossener Röhre auf etwa 160° erhitzt. Chlorsilber und Sublimat geben hierbei Chlorblei und Ag_2S , bezw. HgS , die Chloride vom Zink, Eisen, Zinn, Antimon liefern krystallinische, noch nicht näher untersuchte Verbindungen. Pinner.

Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle von Bohoslav Brauner (*Chem. Soc.* 1883, 278—289). Die Differenzen, welche zwischen den verschiedenen, für das Atomgewicht des Didym gefundenen Werthen herrschen (Marignac 143.7 und 145.2, Zschiesche 142.0, Cleve 147.2, Brauner, *diese Berichte* XV, 112, 146.58) veranlassten den Verfasser zu erneuter Untersuchung. Ein mit besonderer Sorgfalt hergestelltes Didymoxyd von licht aschgrauer Farbe, ohne Stich ins bräunliche, ergab bei der Ueberführung in Sulfat $\text{Di} = 145.36$. Ein Theil des Präparates wurde durch partielle Fällung mit Ammoniak in zwei Portionen getheilt, welche die Werthe 145.50, beziehungsweise

145.31 ergaben; ein anderer Theil war durch Fällung mit Kaliumsulfat in zwei Hälften getrennt worden, aus deren einer für D_i 145.42, aus der anderen 145.53 folgte. Aus dem zur früheren Atomgewichtsbestimmung ($D_i = 146.58$) benutzten Präparate wurden durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak die leichter fällbaren Antheile entfernt; der Rest ergab $D_i = 145.40$. Dadurch wird die Anwesenheit eines weniger basischen Oxydes von höherem Atomgewichte, $Di\gamma$, (siehe diese Berichte XV, 2231) wahrscheinlicher. Zur Auffindung derselben wurde eine grössere Menge Ceroxyde in Arbeit genommen. Zur Abscheidung der Hauptmenge des Ceroxyduls empfiehlt Verfasser die concentrirte Lösung der Nitate in kochendes Wasser zu giessen ohne Zusatz von Schwefelsäure. Die Trennung von Lanthan und Didym durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak führt er derart aus, dass er zuerst die Hälfte der gemischten Oxyde niederschlägt und aus dem wieder gelösten Niederschlage zwei Drittel der Menge und so fort; dadurch wird reichere Ausbeute an Didym erhalten. Zur Fällung bedient er sich eines verdünnten Ammoniaks von bekannter Stärke, welches aus einer Bürette in die erwärmte Lösung eingetropft wird. Das von Cer und Lanthan befreite Didym enthielt noch beträchtliche Mengen Gadoliniterden, welche man durch mehrfache Behandlung der mit Kali gefällten Oxyde mit Ameisensäure zu entfernen suchte. Das rückständige Didym zeigte das Atomgewicht 145.9. Nachdem dieses durch fraktionirte Fällung in fünf Portionen getheilt und jede derselben nochmals mit Ameisensäure behandelt worden war, wurden die Verbindungsgewichte bestimmt und zwischen 144.32 als Minimum und 149.46 als Maximum gefunden. Die Portion mit dem höchsten Verbindungsgewichte und der schwächsten Basis zeigte die im Violett liegenden Absorptionsbänder des Samariums und die Hauptstreifen des Didyms. Dabei beobachtete der Verfasser, dass in dem Spektrum einer Didymlösung, die grössere Mengen Samarium enthält, die Bänder $\lambda = 482.5 - 475.8 - 469.1$ völlig verschwinden und dass bei allmählicher Concentration der gemischten Lösungen an Stelle der fehlenden Didymbänder ein langes, doppeltes Absorptionsband auftritt, nämlich Sm_3 und Sm_4 . — Die Lösung des erwähnten Präparates liess ausser den Linien des Samariums auch noch Holmium und Erbium erkennen. Der Didymgehalt der Lösung wurde durch Vergleich mit einer Lösung von Didymsulfat bekannter Stärke ermittelt, welche die gelben und grünen Bänder in gleicher Intensität zeigte und dann das Atomgewicht des Samariums, $Sm = 150.7$, berechnet. — Die Antheile, deren Atomgewicht 145.2—145.4 betrug, zeigten die Samariumlinien nur schwach und unvollständig und wurden deshalb als so gut wie rein betrachtet und die Werthe $D_i = 145.2 - 145.4$ als die möglich genaueste Annäherung an das wahre Atomgewicht.

Schertel.

Ueber einige Eigenschaften des Zinnsulfürs, -selenürs und tellurürs von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1790). Erhitzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Zinn und Schwefel gelinde, so destillirt der grössere Theil des Schwefels und man erhält eine mattgraue Masse von Zinn mit etwas Sulfür. Erhitzt man diese Masse von Neuem mit Schwefel zur Rothgluth, so erhält man eine geschmolzene, stark glänzende Masse mit blättrigem Bruch, welche etwas unreines Zinnsulfür ist und durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zur hellen Rothgluth gereinigt werden kann. Dasselbe schmilzt in Dunkelrothgluth, beginnt in Hellrothgluth unter Bildung eines grünen Dampfes zu sublimiren, besitzt ein dem Bleiglanz ähnliches Aussehen, giebt ein abfärbendes Pulver und hat bei 0° das specifische Gewicht 5.0802. Beim Erstarren vergrössert das geschmolzene Sulfür sein Volum sehr beträchtlich. Im Wasserstoffstrom erhitzt, zersetzt es sich in der Rothgluth allmählich unter Zurücklassung von metallischem Zinn. Andererseits geht Zinn beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in Zinnsulfür über. — Das Zinnselenür, SnSe , in analoger Weise dargestellt, schmilzt in Hellrothgluth und liefert dabei einen grünen Dampf. Es gleicht völlig dem Sulfür und hat die Dichte 6.179 bei 0°. — Das Zinntellurür, SnTe , entsteht unter Lichtentwicklung beim Zusammenschmelzen beider Bestandtheile. Es schmilzt und verdampft langsam in der Gelbgluth, ist grauweiss, metallglänzend, leicht zerbrechlich mit körnigem Bruch, hat die Dichte 6.478 bei 0° und zersetzt sich nicht in der Hitze.

Pinner.

Elektrolyse von Wismuthlösungen von H. Wiley Thomas und Edgar F. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 114). Das Wismuth wurde theils als Sulfat, theils als Citrat in alkalischer Lösung, theils als Citrat vermischt mit Natriumcitrat und freier Säure, der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Das Metall schied sich gleichmässig kompakt auf dem Pole aus. Die Resultate erscheinen quantitativ zufriedenstellend.

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* (2), 27, 433—489; siehe diese Berichte XV, 1567). Durch die Entdeckung der Chromammoniakverbindungen gewann das Studium der Rhodiumbasen wegen der zwischen Chrom und Rhodium bestehenden Analogien (beide bilden basische Oxyde der Formel R_2O_3 , welche aus der Lösung in Kali durch Kochen abgeschieden werden; beide bilden ein in Wasser lösliches und ein isomeres unlösliches Chlorid, auch die Rhodiumsalze treten in zwei Modificationen, einer rothen und einer gelben auf) erhöhtes Interesse. Zur Darstellung der bereits von Vanquelin (1813), dann von Berzelius und später von Claus beobachteten Verbindung wurde ein ziemlich reines zusammengesintertes Metall mit Zink legirt,

die Legirung erst mit Salzsäure und der schwarzgraue Rückstand von Rhodiumzink mit Königswasser behandelt. Die erst zur Trockniss gedampfte, dann mit Wasser aufgenommene Lösung wird nach Abscheidung von etwas Iridiumsalmiak mit viel Ammoniak versetzt, wodurch erst Rhodiumoxydhydrat gefällt wird, welches sich beim Eindampfen löst unter gleichzeitiger Entstehung reichlicher Mengen gelber Krystalle von Chloropurpureorhodiumchlorid, welches noch weiter gereinigt werden muss. Im reinsten Zustande stellt dasselbe ein hell-schwefelgelbliches, fast weisses Krystallpulver dar. Das Salz ist völlig isomorph mit Chloropurpureokobaltchlorid. Bei 18° ist sein spezifisches Gewicht 2.079 und das Molekularvolum 283.8, während die entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen das Molekularvolum 277.7 und 289.2 besitzen. Bei 14° löst es sich in 179 Theilen Wasser, leichter in heissem. Es kann ohne Zersetzung mehrere Stunden bis 190° erhitzt werden. Ueber der Lampe decrepitiert das krystallisirte Salz, aber nicht das gefällte. Durch Glühen im trockenen Chlor wird es zu Rhodiumchlorid, im trockenen Chlorwasserstoff zu Rhodiummetall; in trockener Kohlensäure geglüht zersetzt es sich nach der Gleichung: $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4 = 2\text{Rh} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3 + 2\text{N}$; beim Glühen in Wasserstoff wird aller Stickstoff als Ammoniak oder Salmiak frei, wie bereits Claus beobachtet hat. Durch Reduktionsmittel wird das Salz leicht zersetzt unter Abscheidung von Rhodiummetall, dagegen ist es ungemein beständig gegen saure Oxydationsmittel, indem es sich selbst mit überschüssigem Königswasser, sowie mit Salzsäure und Kaliumchlorat kochen lässt, ohne mehr als spurweise zersetzt zu werden. Weniger gut widersteht es alkalischen Oxydationsmitteln. Die Lösung in Natronlauge giebt beim Erwärmen mit concentrirtem Natriumhypochlorit eine olivengrüne Lösung von RhO_3 , die beim Stehen einen voluminösen schwarzgrünen Niederschlag absetzt. — Die kalt gesättigte Lösung zeigt gegen die Fällungsmittel, welche für Chloropurpureosalze charakteristisch sind, ein überraschend ähnliches Verhalten wie die Kobalt- und Chromverbindungen. (Siehe diese Berichte XI, 2140; XII, 2019.) Entscheidend für seinen Charakter als Chloropurpureosalz ist das Verhalten gegen Silbernitrat, welches in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen nur vier von den sechs Chloratomen auswechselt und die Reaktion mit Silberoxyd und Wasser, welche von Claus (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854, S. 87) durchaus unrichtig beobachtet worden ist. Reibt man das Salz mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und sehr wenig Wasser zusammen, so enthält das hellgelbe, stark alkalische Filtrat nur Chloropurpureorhodiumhydrat, welches mit Säuren wieder Chloropurpureosalze liefert. Die Base kommt an Stärke dem Kalihydrat nahe; sie fällt aus Salzen Thonerde, löslich im Ueberschusse, Kupferoxyd und Silberoxyd, beide unlöslich im Ueberschusse. Durch langes Stehen oder

durch Erhitzen geht sie in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydrat über, wobei keine Ammoniakentwicklung stattfindet. Die Lösung wird nun nicht mehr durch Salzsäure gefällt, giebt aber, mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat einen Niederschlag mit Chlorsilber, und nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure die für Roseosalze charakteristischen Niederschläge mit Ferridcyankalium — nach Farbe und Form von der entsprechenden Chromverbindung nicht zu unterscheiden — mit Natriumpyrophosphat, sowie mit Wasserstoffplatinchlorid und Magnesiumsulfat — Roseorhodiumsulfatplatinchlorid. Das empfindlichste Reagens auf das Roseosalz ist Ferridcyankalium, welches aus 2 ccm einer Lösung, die nur $\frac{1}{400}$ Roseosalz enthält, nach wenigen Minuten noch einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Auch durch Kochen mit Kali oder Natron geht das Purpureosalz ohne Ammoniakentwicklung in das Roseosalz über, ebenso wird es beim Lösen in siedendem Ammoniak zu Roseorhodiumchlorid, ganz entsprechend dem Kobaltsalze; aber bereits beim Kochen mit Wasser und Verdampfen des Ammoniaks findet Rückbildung in Purpureosalz statt, weshalb das von älteren Autoren empfohlene Umkrystallisiren des Chlorochlorides aus verdünntem Ammoniak ohne Verlust geschehen konnte, aber auch ohne dass die stattfindende Umwandlung bemerkt wurde. Das Chloropurpureorhodiumbromid ist ein fast weisses Krystallpulver in den Formen der entsprechenden Chromverbindung; das Chlorojodid durch Einfiltriren des gelösten Chlorochlorides in Jodkalium erhalten bildet demantglänzende Oktaëder. Das Chloropurpureorhodiumnitrat, $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 4\text{NO}_3$, wird durch Einfiltriren der heissen Lösung des Chlorochlorides in concentrirte abgekühlte Salpetersäure als weisser Niederschlag in mikroskopischen oktaëdrischen Krystallen erhalten, welche ähnlich verwachsen sind wie der der Chromverbindung. — Chloropurpureosiliciumfluorid, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$, bildet schön glänzende Blätter von weisser Farbe mit Stich in das Strohgelbe, welche unter dem Mikroskope rhomboëdale Tafeln darstellen, die mit der Kobalt- und Chromverbindung völlig isomorph sind. — Chloropurpureorhodiumplatinchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtCl}_6$, chamoisgelber krystallischer Niederschlag mit den mikroskopischen Formen der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze. — Chloropurpureorhodiumsulfate: a) Saures, $2\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$, völlig analog den entsprechenden Chlorokobalt- und Chlorochromsulfaten und Berthelot's Sulfat: $4\text{K}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Es wird durch Zusammenreiben von 5 g Chlorochlorid mit 15 g concentrirter kalter Schwefelsäure und Lösen des feinnadeligen weissen Niederschlages in 50—60 ccm warmem Wasser dargestellt. Die gelbe Lösung scheidet beim Stehen eine reichliche Krystallisation hellschwefelgelber glänzender Prismen ab. Das in Wasser schwer lösliche Salz giebt die Reactionen der Chloro-

purpureosalze und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen olivengrünen cantharidenglänzenden Niederschlag von Perjodidsulfat, welches der Kobaltverbindung (*Journ. pr. Chem.* (2), 15, 419) entspricht. b) Normales, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisiren des Chloropurpureohydrates mit Schwefelsäure oder durch Fällen der verdünnten Mutterlauge des sauren Salzes mit Weingeist gewonnen. — Chloropurpureorhodiumcarbonat, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, durch Zusammenreiben des gereinigten Chlorchlorides mit Wasser und Silbercarbonat und Fällen des klaren Filtrates durch allmählichen Zusatz von Weingeist als hellgelbes Krystallpulver erhalten. Die stark alkalische Lösung lässt sich ohne Veränderung zum Sieden bringen, das lufttrockene Salz verliert noch bei 100° kein Wasser, erleidet aber bei 115° tiefgreifende Zersetzung.

II. Bromopurpureorhodiumsalze. Bromopurpureorhodiumbromid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$, wird erhalten durch Auflösen des reinen Rhodiumzinkes in einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, worauf nach Verjagen des überschüssigen Bromes in analoger Weise verfahren wird wie bei Darstellung des Chlorchlorides, oder aus dem Chloropurpureochloride, indem man dasselbe durch verdünnte Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Roseoverbindung überführt, mit concentrirter überschüssiger Bromwasserstoffsäure das Roseobromid als gelblich weisses Krystallpulver fällt und das rein gewaschene und lufttrockene Salz durch Erwärmen auf 100° in das Bromopurpureosalz verwandelt. Auch aus dem Roseorhodiumhydrat wird es durch Uebersättigen mit Bromwasserstoff und zwei-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Das Salz kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt und in schönen tiefgelben Krystallen erhalten werden. Das specifische Gewicht des Salzes wurde bei $17.5^\circ = 2.650$ gefunden. Es giebt mit den Fällungsmitteln für die Purpureosalze die charakteristischen Niederschläge und verhält sich der Chloroverbindung durchaus ähnlich. Bromopurpureorhodiumnitrat, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 4\text{NO}_3$, von der Farbe des Baryumchromates, bildet nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser oktaëdrische Krystalle. — Bromopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$, schöne schwefelgelbe Blätter, die unter dem Mikroskope rechtwinklige, oftmals zerrissene, Tafeln darstellen. — Bromopurpureorhodiumplatinbromid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtBr}_6$, bildet goldglänzende, gelblichrothe kleine Krystallaggregate, wenn eine kalte Lösung des Bromobromides in Natriumplatinbromid einfiltrirt wird; dagegen tiefzinnoberrothe grössere bei Anwendung einer kochenden Lösung.

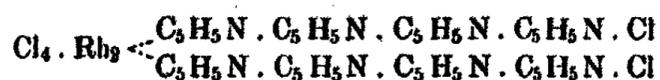
III. Jodopurpureorhodiumsalze. Jodopurpureorhodiumjodid, $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{J}_4$. Dieses Salz wird durch Uebersättigen

von Roseochromhydrat mit Jodwasserstoffsäure und mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade als gelbbrauner grosskrystallischer Niederschlag gewonnen, welcher jedoch mit Jod und schwarzem Rhodiumjodid verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es mit halbverdünnter Salzsäure mehrmals zerrieben, das entstandene Jodochlorid in heissem Wasser gelöst und in überschüssige verdünnte Salzsäure einfiltrirt. Aus diesem Jodochlorid sind die übrigen Jodopurpureosalze leicht darstellbar, das Jodojodid durch Umsetzung mit Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure. Das Jodopurpureorhodiumjodid bildet ein orangerotes Pulver, nach dem Umkrystallisiren kleine schöne Krystalle, welche dem Chlorochloride isomer sind. Specifisches Gewicht 3.110 bei 14.8. — Das Jodopurpureorhodiumchlorid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot Cl_4$, ist ein tiefchromgelbes Krystallpulver, verhältnissmässig leicht löslich in kaltem Wasser. Die Jodopurpureorhodiumsalze entsprechen völlig den analogen Chromverbindungen (siehe *diese Berichte* XV, 354). Jodopurpureorhodiumnitrat, $J_2[Rh_2, 10NH_3] \cdot 4NO_3$, chromgelber Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren in scharf ausgebildeten kleinen Oktaedern erscheint. — Jodopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot 2SiF_6$, stark glänzende hell chromgelbe Blätter, die unter dem Mikroskope rechteckige Tafeln darstellen. — Jodopurpureorhodiumplatinjodid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot 2PtJ_6$, scheidet sich als schwarzer Niederschlag kleiner Krystallaggregate ab, wenn die Lösung eines der Jodosalze mit Calciumplatinjodid gefällt wird. — Jodopurpureorhodiumsulfat: a) gewässertes normales, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot 2SO_4, 6H_2O$. Wird Jodochlorid (3.6 g) mit (10 g) concentrirter Schwefelsäure zerrieben, so entsteht unter Entbindung von Salzsäure eine orangegelbe Masse, die sich in 40 cc Wasser klar löst. Eine Probe davon scheidet mit Weingeist sofort Krystalle ab. Fügt man zur Flüssigkeit 1 cc Weingeist von 95 pCt. Tr. und die aus der Probe ausgeschiedenen Krystalle, so erhält man nach 24 Stunden ziemlich grosse orangegelbe Krystalle, welche an der Luft nicht verwittern; b) wasserfreies normales wird aus der Mutterlauge von (a) durch Weingeist gefällt.

IV. Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze. Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid, $Cl_4 \cdot [Rh_2, 8C_5H_5N] \cdot Cl_2$. Rhodiumzink wird in Königswasser gelöst, die Lösung von überschüssiger Salpetersäure befreit, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit 20 Molekülen Pyridin auf je 2 Atome Rhodium versetzt. Die klare Lösung wird beim Erhitzen gelb und scheidet nach längerem Erwärmen beim Erkalten eine reichliche Menge gelber glänzender Prismen und Blätter ab, die aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt worden. Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu schwarzem Oele. In Wasser ist es schwer, in Weingeist leicht löslich. Aus der gesättigten, wässerigen

Lösung wird es durch verdünnte Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure als Dichloronitrat u. s. w. in hellgelben glänzenden Nadeln gefällt. Auch verdünnte Schwefelsäure und Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben Niederschläge, ebenso Quecksilberchlorid, Ferridcyanallium, Wasserstoffplatinchlorid, Goldchlorid, Kaliumchromat und Kaliumdichromat, dithionsaures Natron und Rhodankalium. Mit Silbernitrat wurden in gelinder Wärme nur 2 Atome Chlor gefällt; beim Zusammenreiben mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine gelbe, stark alkalische Lösung von Dichlorotetrapyridinrhodiumhydrat, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht, Ammoniak austreibt und mit Säuren wieder die Salze der Basen bildet. Auch nach stundenlangem Erhitzen bleibt die Basis zum grössten Theile unverändert; die Darstellung von Roseosalzen gelingt sonach nicht. Selbst in siedendem Natron löst es sich unverändert und erleidet erst bei längerem Kochen tiefer greifende Zersetzung unter Freiwerden von Pyridin. Mit reichlichem Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt, liefert es Chloropurpureorhodiumchlorid. — Dichloronitrat, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot 2\text{NO}_3$. — Dichlorobromid, $\text{Cl}_4[\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{Br}_2$ ist dem Chlorid völlig ähnlich. — Dichlorosulfat, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{SO}_4$. — Dichlorotetrapyridinrhodiumplatinchlorid, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{PtCl}_6$, seidenglänzender, chamoisgefärbter Niederschlag, mikroskopischer, vielfach verwachsener Tafeln.

Aus dem beschriebenen Verhalten des Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorides ergibt sich die durch die Formel:



angedeutete Constitution. Da das Pyridin eine tertiäre Basis ist, können die Ammoniakverbindungen der hexavalenten Metalldoppelatome nur primäre sein. Verfasser sucht in denselben ein unzweideutiges Beispiel »von der normalen Homologie des pentavalenten Stickstoffes in demselben Sinne, wie wir bei dem tetravalenten Kohlenstoffe solche Verbindungen normal homolog nennen, die sich aus den normalen Paraffinen durch identische Substitution ableiten.«

V. Vorläufige Versuche über das Atomgewicht des Rhodiums. Durch die Analyse des Natriumchlorides hat Berzelius im Mittel zweier Analysen $\text{Rh} = 104.36$ erhalten. Die ausserordentliche Beständigkeit des Chloropurpureorhodiumchlorides und der entsprechenden Bromverbindung geben Garantie für die Möglichkeit der Darstellung in grosser Reinheit, und weil das Rhodium in denselben sich durch Glühen erst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure mit grosser Schärfe bestimmbar ist, so wurden dieselben zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt. Die — nur als vorläufige

bezeichneten — Versuche ergaben als Mittelwerth $Rh = 103.06$, wofür die von Clark umgerechneten Atomgewichte zu Grunde liegen.

Schertel.

Scovillit, ein neues Phosphat von Salisbury, Conn., von G. J. Brush und S. L. Penfield (*Amer. Journ. of Science* (3), XXV, 459—463). In den Eisen- und Manganerzlagerstätten von Scoville in Salisbury, Conn., findet sich als dünner Ueberzug über Limonit und Pyrolusit ein bräunlich oder gelblich weisses Mineral von radialfaseriger Struktur auf dem Bruche, dessen Härte = 3.5 und dessen specifisches Gewicht etwa 3.97 ist, und dessen Zusammensetzung wie folgt ermittelt wurde: P_2O_5 : 30.12; $(Y, Er)_2O_3$: 10.28; $(La, Di)_2O_3$: 55.73; Fe_2O_3 : 0.30; H_2O : 3.57 — annähernd entsprechend der Formel $R_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Dem Minerale ist Lanthanit in feiner Vertheilung beigemischt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Anwendbarkeit der Grundzüge des periodischen Gesetzes der Elemente auf organische Verbindungen von Pelopidas (*Vorl. Mittheil. Prot. i. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 364). Verfasser findet, dass gleichwie die Elemente nach den ansteigenden Zahlen ihrer Atomgewichte im periodischen System geordnet werden, so können auch die Kohlenwasserstoffreste und die Reste (Radikale) stickstoffhaltiger organischer Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach in einer bestimmten Reihenfolge in Perioden geordnet werden, in denen gleichfalls eine Wiederholung oder ein allmählicher Uebergang der Eigenschaften der einzelnen Glieder der Perioden nachzuweisen ist. Auch die Anzahl der Glieder oder Radikale einer solchen Periode ist ebenso gross, wie die der Elemente in einer Periode des natürlichen Systems. So z. B. findet bei den zusammengesetzten Ammonium- oder Alkoholradikalen C_nH_{2n+1} ein Uebergang zu Säureradikalen statt. Stellt man nämlich in der ersten Gruppe mit Natrium den alkalischen Tetrammoniumrest $N(C_nH_{2n+1})_4$ oder NC_nH_{2n+4} zusammen und leitet die Vertreter der übrigen Gruppen durch eine beständige Verminderung der Wasserstoffmenge ab, so erhält man in der 7. Gruppe einen Rest von der Zusammensetzung NC_nH_{2n-2} , dessen Vertreter das Cyan sein wird, das ein wirkliches Analogon des Chlors oder Fluors, der Vertreter der 7. Gruppe der Elemente sein wird. Als ein anderes Beispiel wird die Reihe folgender Reste angeführt:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$C_n H_{2n+1}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n-1}$	$C_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n-3}$	$C_n H_{2n-4}$
		VII.	VIII.		
		$C_n H_{2n-5}$	$C_n H_{2n-6}$		

nach welchen dann wieder in die erste Gruppe gehörende Rest $C_n H_{2n-7}$ folgt, also der Benzolrest $C_6 H_5$. Wenn in der angeführten Reihe die ersten Glieder Alkoholreste sind, so werden die letzten Säurereste sein, die ebenso wie die entsprechenden Elemente im Stande sein werden, höhere Oxydationsstufen zu bilden. So z. B. wird der Rest der 6. Gruppe ein Hydrat $RH_2 O_4$ oder $C_n H_{2n-4} H_2 O_4 = C_n H_{2n-2} O_4$ geben. Letztere Formel nun kann als ein Ausdruck für die Zusammensetzung der Homologen der Oxalsäure gesehen werden.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Isobutylen von M. Scheschukow (*Vort. Mitth. Protok. i. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 355. Beim Einwirken von Chlor auf Isobutylen bilden sich mehr als $\frac{3}{4}$ der ganzen Masse an Produkten, die zwischen $56-85^\circ$ überdestilliren und in denen 2 isomere Isobutylenchloride, $C_4 H_7 Cl$, nachgewiesen werden konnten. a) Das Isoerotylchlorid, $(CH_3)_2 C : CHCl$, das beim Erwärmen mit Wasser leicht in den Isobutyraldehyd und mit Natriumalkoholat in den Aethylisocrotyläther übergeht. b) Das isomere Chlorid ist in Wasser unlöslich, doch giebt es mit schwacher Pottaschelösung einen ungesättigten Alkohol. Es verbindet sich mit Brom, bildet ein krystallinisches Alkoholat und einen gleichfalls ungesättigten Aether vom Siedepunkt $119-121^\circ$. Die Struktur dieses Chlorids lässt sich wohl durch die Formel $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 Cl$ ausdrücken.

Jawein.

Ueber eine neue Klasse stickstoffhaltiger Körper von A. P. N. Franchimont (durch *Rec. trav. chim.* II, 94-98, aus *Acad. Roy. Scient. Amsterd.* 26. Mai 1883). In der Reihe der zwei Stickstoffatome enthaltenden Körperklassen fehlen die Nitramine, deren erstes Glied $NO_2 \cdot NH_2$ sein würde; selbiges bildet sich bekanntlich nicht, wenn man Ammoniumnitrat erhitzt, sondern es entsteht Stickoxydul; ebensowenig gelangte man zum Ziel, als man Verbindungen von Salpetersäure mit Aminen oder Amiden, für sich oder mit wasserfreier Salpetersäure erhitzte; vielmehr giebt Diäthylaminnitrat bei 170° (van Romburgh) hauptsächlich Nitrosodiäthylamin und Wasser, Acetamidnitrat zerfällt in der Wärme in Essigsäure, Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlenoxyd; verschiedene Amide geben mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) bei 100° Stickoxydul und Ammoniumnitrat. Wendet man dagegen wasserfreie Salpetersäure an, so entsteht aus Acetamidnitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Stickoxydul.

(kein Ammoniumnitrat), aus Harnstoffnitrat geht die eine Hälfte des Stickstoffs in Stickoxydul, die andere in Ammoniumnitrat über. Von wasserfreier Salpetersäure wird bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Oxalsäure angegriffen, dagegen Oxamid langsam in Stickoxydul, Kohlensäure und wahrscheinlich Kohlenoxyd zerlegt. Giesst man die salpetersaure Lösung des Dimethyloxamids in Wasser, so entsteht eine weisse Fällung, welche aus Aether resp. Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124° darstellt und als Dinitrodimethyloxamid, $(CO)_2 \cdot (NCH_3 \cdot NO_2)_2$, erkannt wurde; es löst sich kaum in Wasser, wird von concentrirter Salzsäure kaum angegriffen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure enthält nach einiger Zeit Salpetersäure; es sublimirt unter partieller Zersetzung, schnell erhitzt giebt es Cyan, Stickoxyd und Kohlensäure, mit Zinkstaub und Essigsäure liefert es Ammoniak oder Amin und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper. Wurde die Substanz mit Kalilauge erhitzt, so konnten ammoniakalische Dämpfe nicht wahrgenommen werden, und in der Lösung fand sich Oxal- und Salpeter- (nicht salpetrige) Säure.

Gabriel.

Darstellung des zweibasischen Natriumglycolats von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 1728). Auf Zusatz von Natronlauge zu neutralem, glycolsauren Natrium entsteht, wie Verfasser früher beobachtet hat, beträchtliche Wärmeentwicklung. Er hat jetzt das Dinatriumglycolat auf Zusatz concentrirtester Natronlauge zu etwas übersättigter neutraler Natriumglycolatlösung und Stehenlassen im Vacuum in kleinen, sehr zerfliesslichen Nadeln von der Zusammensetzung $C_2H_2Na_2O_3 + 2H_2O$ erhalten und dessen thermische Verhältnisse bestimmt.

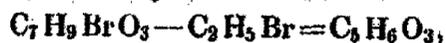
Pinner.

Ueber Methylendiäthyläther von L. Pratesi (*Gazz. chim.* XIII, 313). Methylendiäthyläther, $CH_2(O C_2H_5)_2$, wird dargestellt durch Destillation von Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$, mit einem Ueberschuss von Aethylalkohol bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Wasser und Chlorcalcium vermischt, das abgeschiedene leichte Oel mit Aetzkali gekocht, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Methylendiäthyläther siedet bei $87-88^{\circ}$, ist in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem. Er löst sich in 11 Volumtheilen Wasser von 18° , in 15 Volumtheilen von 30° .

Döhner.

Ueber die Tetrinsäure und deren Homologe von W. Pawlow (*Prot. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 274). Während Demarçay für die Tetrinsäure die Formel $3C_4H_4O_7 \cdot H_2O$ giebt (*diese Berichte* XVI, 486), führen die vom Verfasser aufgeführten Analysen der Säure selbst und ihres Silbersalzes zu der Formel

$C_3H_6O_3$, für welche ausserdem, sowohl der quantitativ verfolgte Uebergang des Bromthylacotessigsäureesters in die Tetrinsäure,



als auch die Analysen der Salze der Tetrinsäure, die Demarçay selbst ausführte, sprechen. Wenn nun auf diese Weise die Formel des ersten Gliedes der Säurereihe von Demarçay verändert wird, so müssen selbstverständlich auch die Formeln der folgenden Homologen abgeändert werden. In der That ergab auch die Analyse der Heptinsäure die Formel $C_8H_{12}O_3$, anstatt der von Demarçay $C_{21}H_{32}O_3$. Was die Struktur dieser Säuren anbelangt, so scheinen dieselben acetylierte Säuren der Acrylreihe zu sein. Die sogenannte Tetrinsäure würde also die Acetacrylsäure sein.

Jawein.

Ueber eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ von A. Bauer (*Monatsh. für Chem.* 4, 341—344). Vor mehreren Jahren hat Verfasser aus der Monochlorkorksäure mittelst Cyankalium u. s. w. eine Säure $C_9H_{14}O_6$ dargestellt und beschrieben. Versuche, statt der Chlorkorksäure Bromkorksäure als Ausgangsprodukt zu benutzen, hatten deshalb kein günstiges Resultat, weil beim Bromiren erhebliche Mengen von Dibromsubstitutionsprodukten entstehen. Die Säure $C_9H_{14}O_6$ ist leicht in Wasser löslich (bei 14° lösen 100 Theile H_2O 25.48 Theile der Säure) und zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Baryumsalzen einen weissen, mit Kupfersalzen einen berggrünen, mit Silbernitrat einen weissen, wenig lichtempfindlichen, mit Cadmiumsulfat einen weissen Niederschlag. Der durch Bleiacetat entstehende Niederschlag hat bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $(C_9H_{11}O_6)_2Pb_3$, der durch Eisenchlorid erzeugte $C_9H_{11}O_6Fe$.

Pinner.

Zür Kenntniss der Pimelinsäure von A. Bauer (*Monatsh. f. Chem.* 4, 345—348). Bei der Synthese der Pimelinsäure aus Isoamylen hat Verfasser neben dem schwer löslichen und zur Reinigung der Säure dienenden Calciumsalz ein leichter lösliches Calciumsalz erhalten, aus welchem durch Zersetzen und Ausschütteln mit Aether eine der Pimelinsäure isomere amorphe Säure, $C_7H_{12}O_4$, gewonnen wurde. Ihr Calciumsalz, bei 20° in 22.2 Theilen Wasser löslich, wird erst bei 200° wasserfrei. Charakteristisch für diese Säure ist, dass ihr Ammoniumsalz auch in concentrirter Lösung mit Kupfersulfat keine Fällung giebt. — Versuche zur Darstellung einer Oxypimelinsäure lieferten sehr wenig günstige Resultate.

Pinner.

Ueber die Emetica der Schleimsäure von D. Klein (*Compt. rend.* 96, 1802) ist eine Anzeige, dass die Schleimsäure analog der Weinsäure mit Boraten leicht lösliche Verbindungen bilde.

Pinner.

Zur Chemie des Asparagins von B. Schulze (*Landw. Vers.-Stat.* 29, 233—240). Verfasser hat Untersuchungen darüber angestellt, in welcher Zeit und in welchem Grade das Asparagin unter verschiedenen Verhältnissen in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt wird. Hauptsächlich wurde hierbei das Augenmerk gerichtet auf das Verhalten des Asparagins beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck, beim Kochen mit Kalkmilch und Aetzbarytlösung verschiedener Concentration und mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Messung des Grades, in welchem eine Zersetzung des Asparagins stattgefunden hatte, benutzte Verfasser die Absorption des gebildeten Ammoniaks, das einestheils im Schlösing'schen Apparate in der Kälte, andertheils in einem Flaschensystem durch Kochen mit Kalk oder Barythydrat ausgetrieben und in vorgelegter titrirter Schwefelsäure aufgefangen wurde.

Beim Kochen des Asparagins mit destillirtem Wasser allein unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich dasselbe nur äusserst langsam; bei Hochdruck geht seine Ueberführung in asparaginsaures Ammonium energischer vor sich; dieselbe ist aber selbst bei 140° C. (= 3½ Atm.) eine sehr allmähliche. Die mit Kalk- und Barythydratlösung ausgeführten Versuche lassen zunächst erkennen, dass das Asparagin beim Kochen mit Aetzkalken sehr schnell in Asparaginsäure und Ammoniak sich spaltet und dass die Concentration der Hydratlösung von Einfluss auf den Verlauf des Processes ist. Bezüglich der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure in geringem Ueberschuss auf die Umsetzung des Asparagins in Asparaginsäure sei erwähnt, dass 6 g Asparagin beim Kochen mit 1.14 g SO₃ nach 6 Stunden völlig in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt waren.

Proskauer.

Verhalten der Cellulose und Stärke bei Gegenwart von Brom von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* II, 91—92). Bringt man trockenes Brom für sich oder in Chloroform gelöst unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit Cellulose in Berührung, so zeigt sich letztere selbst nach 24 Stunden völlig unverändert. Ebenso verhält sich Kartoffelstärke; ist aber Feuchtigkeit vorhanden, so entsteht Bromwasserstoffsäure, welche sich gleichzeitig mit dem Brom mit der Stärke verbindet. Lässt man nämlich trockenen Bromwasserstoff durch eine Lösung von Brom in Chloroform treten, in welcher Cellulose suspendirt ist, so erhält man eine orangefarbene Verbindung, deren Analysen zwar schwankende Werthe für den Brom- resp. Bromwasserstoffgehalt ergaben, aber eine einfache Beziehung zwischen diesen beiden Stoffen resp. zwischen Brom und dem wahrscheinlichen Molekulargewicht der Stärke erkennen lassen; letzteres scheint dem von Pfeiffer und Tollens (*diese Berichte* XV, 374) angenommenen zu entsprechen.

Gabriel.

Untersuchung des kaukasischen Erdöls von W. Markownikow und W. Ogloblin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 237 und 307). Eine Uebersicht der bis jetzt bekannten chemischen Arbeiten über das kaukasische Erdöl (Naphta) gebend, gehen Verfasser zu ihren eigenen Versuchen über. Ihre Bestimmungen des Ausdehnungscoefficienten des Balachanschen Erdöls ergaben, bei einem specifischen Gewichte von 0.8900 bei 0° und 0.8631 bei 39.8°, die Zahl 0.000784. Eine Vergleichung der verschiedenen Erdöle überhaupt zeigt, dass der Ausdehnungscoefficient im Allgemeinen desto geringer ist, je grösser das specifische Gewicht des Erdöls ist, und zwar ganz unabhängig von dem Ursprung des Oeles. Bekanntlich unterscheidet sich das kaukasische Erdöl von dem amerikanischen dadurch, dass es bei gleicher Siedetemperatur schwerer ist, wie z. B. folgende Daten zeigen:

		Erdöl von Baku v. spec. Gew. bei 16°	Amerikanisches v. spec. Gew. bei 16°
Bis 150°	destilliren über	0.5 pCt.	—
von 150—200°	»	10.9 »	19.7 pCt. —
» 200—250°	»	12.8 »	8.35 » 0.757
» 250—320°	»	24.7 »	15.23 » 0.788
			20.70 » 0.809

Vollkommen durch Kohle entfärbtes, weisses, kaukasisches Erdöl bewirkt bei einer Länge von 200 mm keine Ablenkung im Polarisationsapparate. In Wasser ist das Erdöl nicht absolut unlöslich; selbst löst es Wasser in merklicher Menge und zwar in desto grösserer, je niedriger siedend die Destillate sind. Ueberhaupt sind die Kohlenwasserstoffe des Erdöls sehr hygroskopisch. Beim Lösen des Erdöls in starkem Alkohol bleiben harzige Theile zurück; eine vollkommene Lösung wird nur durch Aether bewirkt. Das Erdöl löst bekanntlich auch Salze und Metalloxyde, jedoch allem Anscheine nach nur in Gegenwart von Sauerstoffverbindungen, denn nach längerem Kochen mit Natrium werden die Erdöldestillate durch die Oxyde des Eisens und Kupfers nicht mehr gefärbt. Gasförmige Kohlenwasserstoffe sind in dem Erdöl desto löslicher, je reicher sie an Kohlenstoff sind und je leichter sie verdichtet werden können. 30 ccm z. B. eines aus Kerosin erhaltenen, zwischen 180—200° siedenden Antheiles vom specifischen Gewicht 0.8520 (23°) gaben nach dem Sättigen mit Isobutylen 35.4 ccm vom specifischen Gewicht 0.8215 (17°). Das Wiederausscheiden der letzten Theile des Isobutylens erfolgt nur beim Sieden der Lösungsflüssigkeit. Merkwürdig ist die geringe Diffusionsfähigkeit der verschiedenen Destillate des Erdöls, die sich beim Destilliren schichtenweise über einander lagern. Bei der Destillation von 100 g Astralin (Siedetemperatur 200—360°) konnten z. B. 5 Schichten von

folgenden specifischen Gewichten erhalten werden: 0,8578, 0,8499, 0,8460, 0,8412 und 0,8380. Verbrennungen von Erdöl aus der Quelle Benkendorff's ergaben:

I. C	86.65 pCt.	H	13.35 pCt.
II. C	87.01 »	H	13.22 »
III. C	86.89 »	H	13.18 »

An Schwefel wurden nach der Methode von Sauer 0,064 pCt. aufgefunden. Die Menge der aus dem Erdöl zurückbleibenden Asche beträgt im Mittel 0,09 pCt.; sie enthält hauptsächlich Kalk und Eisenoxyd, ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Kupfer und Spuren von Silber. In sehr geringen Mengen enthält das Erdöl auch freie Säuren, die aber zweifelsohne nicht zur Fettreihe gehören. Ausserdem sind in allen Destillaten auch noch Körper mit den Eigenschaften der Phenole aufgefunden worden. Für die Praxis ist der Gehalt von ungefähr 3 pCt. harziger Stoffe wichtig. Was den Sauerstoffgehalt anbelangt, so schliessen Markownikow und Ogloblin aus den Verbrennungen der verschiedenen Fraktionen des Erdöls (die alle im Sauerstoffstrom im offenen Rohre ausgeführt wurden), dass sowohl die niedrig siedenden Antheile, als auch diejenigen, welche zur Bereitung der leichten Schmieröle benutzt werden, nur eine unbedeutende Menge Sauerstoff enthalten (Benzin z. B. 0,76 pCt.). Doch zugleich mit den specifischen Gewichten oder den Siedetemperaturen der Destillate nimmt auch der Sauerstoffgehalt beständig zu. Am meisten Sauerstoff enthalten die Antheile, aus denen das Kerosin gewonnen wird. In einer Fraktion vom Siedepunkte 220—230° z. B. wurden 5,21 pCt. aufgefunden. Eine vollständige Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen mittelst Schwefelsäure gelingt, selbst wenn letztere sehr concentrirt ist und im Ueberschusse angewandt wird, nur sehr schwierig. Es ist dazu ein lang andauerndes Schütteln mit der Säure nöthig. Ausser den sauerstoffhaltigen Verbindungen entzieht nämlich die Schwefelsäure dem Erdöle auch einige Kohlenwasserstoffe. Auch metallisches Natrium wirkt auf einige derselben ein, denn werden die verschiedenen Fraktionen des Erdöls nach dem Entfernen allen Sauerstoffs mittelst Natrium wieder längere Zeit hindurch mit Natrium gekocht, so entsteht immer eine gallertartige Masse, dessen Menge in einigen Destillaten ganz bedeutend wird und die allem Anscheine nach zugleich mit der Siedetemperatur zunimmt. Wenn die mit den Fraktionen geschüttelte Schwefelsäure nachher mit einer grossen Menge Wasser verdünnt wird, so scheidet sich immer eine unbedeutende Schicht eines schwarzen Oeles ab; das aromatisch riecht, während in dem Wasser die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Nach dem Reinigen mit Schwefelsäure bleiben nur Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} zurück, deren Zusammen-

setzung durch weiteres Behandeln mit Schwefelsäure nicht mehr verändert wird. Die farblosen Erdölestillate werden bekanntlich mit der Zeit allmählich gelb, was hauptsächlich durch das Vorhandensein der sich leicht an der Luft oxydierenden Sauerstoffverbindungen des Erdöls bedingt wird, aber auch von der Natur einiger ungesättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-8}$ und $C_n H_{2n-10}$ abhängt.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls. Die Benzinfraktion des Erdöls vom specifischen Gewicht 0.738 (18°) gab nach 14stündigem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure keine Sulfosäure und zeigte nicht die charakteristische Indopheninfärbung. Die Fraktion vom specifischen Gewicht 0.777 (17°) verlor bei der systematischen Behandlung mit 30 pCt. rauchender Schwefelsäure 13 pCt. Aus der darauf von dem unverändert gebliebenen Theile sorgfältig getrennten Säureschicht schieden sich beim Verdünnen mit Wasser Krystalle aus, die sich als Sulfopseudocumolsäure erwiesen. Zur genaueren Charakterisirung wurde diese Säure noch in das entsprechende Chloranhydrid und dann in das Amid verwandelt. Derselben Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden auch die weiteren Fraktionen des Erdöls unterworfen. Die Fraktion $156-165^\circ$ gab auch Sulfopseudocumolsäure, die durch Destillation mit Kalk in das Cumol übergeführt wurde. Aus der Fraktion $180-190^\circ$ wurde ein leicht und ein schwer lösliches Kalksalz von Sulfosäuren dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe aus letzteren konnten wieder durch Fraktioniren in vier Destillate zerlegt werden, von denen jedes besonders analysirt wurde. Ungefähr auf dieselbe Weise wurden auch die übrigen erhaltenen Sulfosäuren untersucht, zu deren Darstellung folgende Fraktionen des Erdöls benutzt worden waren: $190-200^\circ$, 200 bis 210° und $140-250^\circ$. Aus den hierbei erhaltenen Daten schliessen nun Markownikow und Ogloblin, dass die zwischen $120-210^\circ$ siedenden Fraktionen des Erdöls von Baku folgende aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten: Pseudocumol, Durool, Isodurool und andere Isomere des Cymols, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol und andere von der Formel $C_{11} H_{16}$. In den über 210° siedenden Fraktionen sind schon aromatische Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n-8}$ anzutreffen und in den noch höher siedenden Fraktionen herrschen die weniger Wasserstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffe vor. So z. B. sind, ausser dem Kohlenwasserstoffe $C_{11} H_{14}$, in der Fraktion $240-250^\circ$ Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n-10}$ ($C_{12} H_{14}$ und $C_{11} H_{12}$) und $C_n H_{2n-12}$ ($C_{13} H_{14}$) aufgefunden worden. Doch unter allen zu den isologen Reihen von $C_n H_{2n-6}$ gehörenden Kohlenwasserstoffen sind keine angetroffen worden, die im Stande wären, sich direkt mit den Halogenen zu verbinden, woraus zu schliessen ist, dass dieselben nicht zu den bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, sondern zu ganz neuen Reihen gehören, deren Glieder mit Halogenen nur Sub-

stitutionsprodukte bilden. »Das hohe spezifische Gewicht der Produkte des russischen Erdöls, die bei derselben Temperatur sieden, wie die Produkte des amerikanischen Erdöls, wird also nicht allein durch das höhere spezifische Gewicht der entsprechend siedenden Kohlenwasserstoffe C_nH_m bedingt, wie Beilstein und Kurbatow (*diese Berichte* XIII, 1818 und XIV, 1620) und auch Schützenberger und Jonin annehmen, sondern hängt auch wesentlich von dem Vorhandensein einer grösseren Menge von aromatischen Kohlenwasserstoffen, ebenso auch von sauerstoffhaltigen Verbindungen und endlich auch von unbedeutenden Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettsäuren ab.« Beim Behandeln mit Schwefelsäure werden aus den verschiedenen Erdölprodukten die aromatischen und diejenigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die sich direkt mit der Schwefelsäure vereinigen, entfernt. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen werden von der Säure vollkommen zerstört, denn sauerstoffhaltige Sulfoderivate sind nicht aufgefunden worden. Bei der in der Technik üblichen ungenügenden Behandlung mit Schwefelsäure (des Kerosins, der verschiedenen Schmieröle u. s. w.) werden die sauerstoffhaltigen Verbindungen nur theilweise zerstört; ausserdem werden aber auch ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe durch die Säure entfernt. Es ist daher vorzusehen, dass mit der Zeit zur Reinigung der Erdölprodukte die Schwefelsäure durch andere Reagentien ersetzt werden wird. Dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe schon als solche in dem Erdöl vorhanden sind und nicht beim Einwirken der Schwefelsäure entstehen, folgt aus der Menge der hierbei entweichenden schwefligen Säure, die bedeutend grösser sein müsste, wenn alle entstehenden Sulfosäuren sich aus den hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen bilden würden. Dafür spricht ausserdem noch die Abnahme des spezifischen Gewichts nach dem Behandeln mit der Säure und der Umstand, dass alle ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe grösstentheils wieder in denselben Grenzen siedeten, wie die Destillate, aus denen sie erhalten worden waren.

Naphtene. Wie schon bemerkt bleiben nach sorgfältigem Behandeln der Erdöl-Destillate mit rauchender Schwefelsäure, Kochen mit Natrium und, in einigen Fällen erst nach der Destillation mit starker Salpetersäure und neuem Kochen mit Natrium, Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_m zurück. Beilstein und Kurbatow ebenso wie Schützenberger und Jonin halten diese, mit Brom bei Zimmertemperatur sich nicht vereinigenden, Kohlenwasserstoffe für identisch mit den hydrogenisirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Markownikow und Ogloblin nun erklären diese Annahme für irrig und geben diesen, ihrer Ansicht nach ganz neuen, Kohlenwasserstoffen C_nH_m den Namen »Naphtene«. Als Beweis

der Richtigkeit ihrer Ansicht führen sie die genaue Untersuchung zweier Naphtene: des Octonaphtens und des Nononaphtens an. Sie behandelten nämlich 20 ccm des Octonaphtens oder des nach wiederholtem Fraktioniren zwischen 116—120° siedenden Antheiles mit 400 ccm eines Gemisches von 1 Theil Salpetersäure (1.5) und 2 Theile Schwefelsäure. In der Kälte war während zweier Tage keine Reaktion zu bemerken; beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler verschwand aber die Kohlenwasserstoffschicht erst nach 10 Tagen. Als darauf mit Wasser verdünnt wurde, so entstand ein unbedeutender Niederschlag, aus dem 0.1822 g des ungereinigten Trinitroisoxylols erhalten wurden. In dem angewandten Octonaphten konnten also nur ungefähr 0.5 pCt. Hexahydroisoxylol vorhanden gewesen sein. Aus einer solchen unbedeutenden Ausbeute des Nitrokörpers lässt sich nun wohl nicht folgern, dass die Hauptmasse des Kohlenwasserstoffes C_8H_{16} das hexahydrogenisirte Xylol bildet. Dagegen erklärt sich die Bildung des Trinitroisoxylols viel einfacher durch das Vorhandensein von Isoxylol, dessen letzte Spuren sich selbst durch einen grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure nur schwer aus dem Octonaphten entfernen lassen. Ebenso wie das Octonaphten wurde auch das Nononaphten C_9H_{18} oder das zwischen 135—140° übergehende Destillat mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch behandelt, wobei aus 20 ccm in einem Falle 0.0722 g in einem anderen 0.1034 g des ungereinigten Trinitromesitylens erhalten wurden. Diese Ausbeute entspricht ungefähr 0.3 pCt. Hexahydromesitylen in dem Nononaphten und erklärt sich gleichfalls durch eine geringe Beimengung von Mesitylen. Das reine Nononaphten siedet bei 135—136° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0.7808 bei 0°. Ausser den soeben beschriebenen, isolirten Markownikow und Ogloblin aus den höher siedenden Antheilen noch folgende Naphtene, aus denen, abgesehen von den Analysen, Dampfdichtebestimmungen und dergleichen, noch die entsprechenden Chloride, aus diesen letzteren wieder die Kohlenwasserstoffe u. s. w. dargestellt werden.

Naphtene	Siedetemperatur	Specificsches Gewicht
Dekanaphten $C_{10}H_{20}$	160 — 162°	0.795 (0°)
Endekanaphten $C_{11}H_{22}$	180 — 185°	0.8119 (0°)
Dodekanaphten $C_{12}H_{24}$	196.5—197°	0.8055 (14°)
Tetradekanaphten $C_{14}H_{28}$	240 — 241°	0.8390 (0°)
Pentadekanaphten $C_{15}H_{30}$	246 — 248°	0.8294 (17°)

Alle vollkommen gereinigten Naphtene sind farblose, an der Luft sich nicht verändernde Flüssigkeiten, die den schwachen Geruch des Erdöls besitzen. Von Chloriden sind z. B. aus dem Dekanaphten ein zwischen 200—205° ohne Zersetzung übergehendes $C_{10}H_{19}Cl$ und noch ein anderes Chlorid erhalten worden. Das Endekanaphten wurde

vor dem Chloriren erst in mehrere Fraktionen getheilt. Aus der bei 177—181° siedenden Fraktion z. B. entstanden mehrere isomere Chloride, $C_{11}H_{21}Cl$, aus denen Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-n} erhalten wurden. Was die optischen Eigenschaften der Naphtene anbetrifft, so sind dieselben auf Veranlassung von Markownikow und Ogloblin von Hrn. Kanonnikow in Kasan untersucht worden, der die erhaltenen Resultate in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt hat. Die Oxydation der verschiedenen Naphtene sowohl mittelst Chromsäure, als auch mittelst Chamäleon in saurer und neutraler Lösung führte zu keinen Produkten, aus denen man einen Schluss auf die Struktur der Naphtene hätte ziehen können. Trotzdem wurden einige Beobachtungen gemacht, die weiterhin als Richtschnur werden gelten können. So z. B. weist die Entstehung von sehr hochsiedenden Kohlenwasserstoffen aus $C_{11}H_{22}$ darauf hin, dass die Naphtene sich bei der Oxydation verdichten können, in dem sie einen Theil ihres Wasserstoffes verlieren.

Erdöl- (oder Naphta-) säuren. Dieselben wurden hauptsächlich aus dem Destillate vom specifischen Gewichte 0.870, dem sogenannten Solaröl, mittelst 5 pCt. Natronlauge ausgezogen. Aus der eingeengten Lauge scheidet Schwefelsäure ein saures Oel aus, das ausser den Säuren noch phenolartige Verbindungen enthält. Weiter untersucht wurden nur die Säuren, die zwischen 250—300° überdestillirten, indem zuerst die entsprechenden Methylester dargestellt wurden. Allem Anscheine nach gelang es zwei homologe Säuren zu gewinnen: die Undekanaphten-, $C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$ und die Dodekanaphtensäure, $C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$, von denen letztere identisch ist mit der Petroleumsäure von Hell und Meidinger (*diese Berichte* VII, 1216). Die Naphtensäuren sind farblose, in Wasser unlösliche Oele, die wohl kohlen-saure Salze der alkalischen Erden lösen, die aber selbst durch einen Ueberschuss von Kohlensäure wieder ausgeschieden werden.

Das Endresultat ihrer Untersuchungen fassen Markownikow und Ogloblin folgendermassen zusammen: »Das kaukasische Erdöl (Naphta, Rohpetroleum) der Halbinsel von Apseheron besteht seiner Hauptmasse nach (wenigstens an 80 pCt.) aus Naphtenen. Die höher siedenden Theile können auch die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (die Naphtylene) und C_nH_{2n-4} enthalten. Dann folgen als wichtigster Bestandtheil der Menge nach, aromatische Kohlenwasserstoffe (ungefähr 10 pCt.), die theilweise bekannten, theilweise aber auch neuen Reihen angehören. Einen wesentlichen Theil bilden die sauerstoffhaltigen Produkte, hauptsächlich neutralen, theilweise jedoch auch sauren Charakters. In unbedeutender Menge kommen Phenole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vor. Um das Vorkommen

der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Erdöl ganz abzusprechen, liegen keine genügenden Gründe vor. Der Unterschied in der Zusammensetzung der höheren Glieder der Reihen, C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} , ist so gering, dass er in die Grenzen der Versuchsfehler fällt. Die Ansicht, dass die Hauptkohlenwasserstoffe des Erdöls mit den hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffen identisch sind, muss jedenfalls verlassen werden. Die Naphtene bilden eine vollkommen selbstständige und dabei sehr zahlreiche Gruppe von Kohlenwasserstoffen, die ihrem chemischen Verhalten nach stark an die gesättigten Kohlenwasserstoffe erinnern. Aus den Naphtenen können eine Menge neuer Derivate erhalten werden, die in vielen Hinsichten den Derivaten der Fettreihe analog sind und die trotzdem sich bis zu einem gewissen Grade den aromatischen Kohlenwasserstoffen nähern. Endlich bemerken Markownikow und Ogloblin, dass die Naphtene durchaus nicht eine Eigenthümlichkeit ausschliesslich des kaukasischen Erdöls bilden, da dieselben sich ihrer Ansicht nach auch in den anderen Erdölen (z. B. dem von Hannover) vorfinden und allem Anscheine nach auch künstlich erhalten werden können.

Juwein.

Ueber die chemische Natur des Phlorols von V. Oliveri (*Gazz. chim.* VIII, 263). Das durch Destillation einer Mischung von phloretinsaurem Baryum mit Aetzkalk und Glaspulver dargestellte Phlorol, $C_7H_5C_6H_4OH$, siedet bei $210 - 212^\circ$ (uncorr.). Sein Methyläther, $C_7H_5C_6H_4.OCH_3$, wird durch Erwärmen des Phlorols mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung erhalten; er ist ein schweres, lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 185° . Phlorolcarbonsäure, $OHC_6H_3.C_2H_5.COOH$, entsteht durch mehrstündige Einwirkung von Kohlensäure auf Phlorol und Natrium. Sie bildet kleine, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 112° . Beim Schmelzen des Phlorols mit der fünffachen Menge Aetzkali wurde Salicylsäure und kleine Mengen von Metaoxybenzoësäure erhalten. Phloretinsaures Natrium auf 285 bis 290° erhitzt, lieferte Phenol neben anderen nicht näher untersuchten Produkten. Verfasser hält das Phlorol für Orthoäthylphenol und für identisch mit dem von Guida und Plohn aus Nitroäthylbenzol und von Beilstein und Kuhlberg aus Aethylbenzolsulfosäure dargestellten Aethylphenol.

Dübner.

Ueber ein Oxybromtoluchinon von G. Spica und O. Magnanimi (*Gazz. chim.* XIII, 312). Das von Canzoneri und Spica (*diese Berichte* XVI, 793) dargestellte Tribromtoluchinon liefert bei Behandlung mit einer fünfprocentigen Lösung von Kaliumcarbonat ein in röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt $196 - 197^\circ$ krystallisirendes Oxybibromtoluchinon, $OHC_7H_3Br_2O_2$.

Dübner.

Versuch zur Synthese der Phloretinsäure aus Anisylmethylketon, vorläufige Mittheilung von V. Olivieri (*Gazz. chim.* XIII, 275). Anisylmethylketon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird nach den Angaben des Verfassers erhalten durch Behandlung der Natriumverbindung des Anisaldehyds mit Jodmethyl und bildet ein lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt $220-222^\circ$. Vermittelt des Cyanhydrins dieses Ketons gedenkt Verfasser zur Phloretinsäure zu gelangen. Döbner.

Synthese der Phenylmellotsäure von S. Sardo (*Gazz. chim.* XIII, 273). Die bei Behandlung des Phenylcumarins, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$

$= \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdots \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \end{array}$, mit Natriumamalgam schon von Oglia-

loro beobachtete Säure hat die Zusammensetzung einer Phenylmellotsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Dieselbe schmilzt bei 120° , ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, sie löst sich auch in Alkohol, Aether, Benzol und krystallisirt in kleinen Prismen. Ihr Silbersalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$, ist in Wasser schwer löslich. Döbner.

Ueber das Pyrocoll von Ciamician und Silber (*Gazz. chim.* XIII, 320). Das von Ciamician und Danesi (*diese Berichte* XV, 1082) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrocoll erhaltene Chlorid, $\text{C}_3\text{Cl}_7\text{NO}$, wird beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° zerlegt in Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und α -Bichloracrylsäure, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2$, entsprechend der Gleichung:



Die Säure krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt $85-86^\circ$. Ihr Barytsalz, $(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kleinen Schuppen, ihr Silbersalz, $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2\text{Ag}$, in feinen Nadeln. Die Säure ist identisch mit der von Bennett und Hill (*diese Berichte* XII, 655) beschriebenen α -Bichloracrylsäure. Döbner.

Ueber eine neue Verbindung des Chinins mit Chloral von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 269). Chinin, in einem Gemisch von Chloroform und wasserfreiem Aether gelöst, geht mit der äquivalenten Menge Chloral eine krystallinische Verbindung von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{21}\text{CCl}_3\text{CHO}$ ein. Dieselbe bildet ein weisse, aus kleinen Blättchen bestehende Masse, schmilzt bei 149° unter Schwärzung, ist unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol. In angesäuertem Wasser löst sich die Substanz mit der den Chininlösungen eigenen Fluorescenz auf. Auch mit Phenolen, so mit Parakresol und Thymol geht Chloral additionelle, krystallisirte Verbindungen ein. Döbner.

Ueber die Alkaloide von Buxus sempervirens von G. A. Bagnaglia (*Gazz. chim.* XIII, 249). Döbner.

Ueber eine bei der Oxydation des Strychnins entstehende Säure von Henriot (*Compt. rend.* 96, 1671). Verfasser hat vor Kurzem mitgetheilt, dass er bei der Oxydation des Strychnins eine stickstoffhaltige Säure erhalten habe. Die Oxydation wird mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte ausgeführt und so lange zum Strychninsalz die Permanganatlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nach 10 Minuten noch roth ist. Das Filtrat wird entweder zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, oder man setzt zum Filtrat direkt Kupfersulfat, das man trocknet und unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freie Säure wird dann zur Reinigung in das Ammoniaksalz verwandelt. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot H_2O$, ist amorph, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Aether und wird bei 100° wasserfrei. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge. Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag + H_2O$, ist amorph und sehr lichtbeständig.

Pinner.

Ueber krystallinische Nebenpigmente des Chlorophylls von J. Borodin (*Bull. Acad. Petersburg* 28, 328—350). Verfasser stellt die Hauptresultate seiner Arbeit folgendermaassen zusammen. Das Reinchlorophyll wird in den grünen Pflanzentheilen von mehreren leicht krystallisirenden Nebenpigmenten begleitet. Alle diese Nebenpigmente werden von Schwefelsäure gebläut und können in 2 Gruppen getheilt werden, je nachdem sie in Benzin oder in Alkohol leicht löslich sind. Die in Alkohol löslicheren werden auch von Schwefelsäure und Eisessig leichter angegriffen. In die erste Gruppe gehört Bougarel's Erythrophyll (*diese Berichte* X, 1173), welches ein durchaus constanter Begleiter des Chlorophylls zu sein scheint. Vielleicht kann noch ein zweiter Stoff derselben Gruppe unterschieden werden. Die zweite Gruppe bildet das sogenannte Xanthophyll. Letzteres scheint in vielen Fällen ein Gemenge zweier verschieden krystallisirender Körper zu sein.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Neues Verfahren der Harnstoffbestimmung von L. Hugou-nenq (*Monit. scient.* XIII, 590). Fünf Cubikcentimeter durch ungewaschene Thierkohle filtrirten Harns werden mit 15—20 ccm Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 190° erhitzt und die Menge des dabei gebildeten Ammoniaks mit einer Schwefelsäure bestimmt, die 40 g Schwefelsäureanhydrid im Liter enthält. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure, mit 6 multiplicirt, geben an, wieviel Gramm Harnstoff im Liter enthalten sind. Nach den Beleganalysen erhält

man etwas höhere Zahlen, als bei der Bestimmung mittelst Brom-
lauge. Eiweißhaltige Harns sind vorher aufzukochen; für Harns,
die Zucker oder erhebliche Quantitäten Magnesia enthalten, eignet
sich diese Bestimmung nicht.

Schotten.

Ueber den Werth der Weizenkleie für die Ernährung des
Menschen von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 45—100). Dass
die Kleie für Menschen zum Theil verdaulich ist, hat der Verfasser
durch Analysen von Harn und Koth nach Ernährung mit verschiedenen
Brotsorten ermittelt. Auch schädigt sie, in dem Verhältniss auf-
genommen wie sie sich im Korne findet, den Körper so wenig, als
manche allgemein verzehrte Brotsorte. Vom ökonomischen Stand-
punkte aus ist es aber unzweckmässig, die Kleie zu Gunsten der
menschlichen Nahrung dem Viehfutter zu entziehen, da dieselbe im
Organismus unserer Haustiere eine ungleich vollständigere Ver-
werthung findet. Von diesem Gesichtspunkte aus sind also die Be-
strebungen der »Bread Reform League« in London, an Stelle des ge-
bräuchlichen Brotes solches von Mehl aus ganzem Korn herzustellen,
nicht zu billigen.

Schotten.

Einige Versuche über die Zeit welche erforderlich ist Fleisch
und Milch in ihren verschiedenen Zubereitungen zu verdauen
von E. Jessen (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 129—154). Nach 24-stün-
diger Wirkung von künstlichem Magensaft auf sehnenfreies, geschabtes
Rindfleisch blieben von je 25 g im Mittel ungelöst:

	bei 105—110° C. getrocknet	Relative Zahlen
von rohem Fleisch	5.67 g	100
» halb gar gekochtem	9.49 »	167
» » » gebratenem	9.76 »	172
» ganz gar gekochtem	17.95 »	317
» » » gebratenem	17.07 »	302.

Die Versuche, in denen je 2 g Fleisch, in ein Tüllsäckchen genäht,
einem Hunde durch eine Fistel in den Magen gebracht wurden, während
die Verdauung gleichzeitig durch Fütterung mit Milch angeregt wurde,
ergaben ebenfalls, dass rohes Fleisch schneller verdaut wird, als ge-
kochtes und gebratenes. Die Zeit der Verdauung für rohes Rindfleisch
betrug 5.3—5.5 Stunden. Wird dieser Werth gleich 100 gesetzt, so
ergiebt sich für

halb gar gekochtes Rindfleisch	122 pCt.
ganz » » »	104 »
halb gar gebratenes »	133 »
ganz » » »	135 »
rohes Kalbfleisch	126 »
» Schweinefleisch	119 »
» Froschfleisch	84 »

Die Versuche am Menschen wurden in folgender Weise angestellt: Die Versuchsperson nahm in den leeren oder leergepumpten Magen je 100 g rohes oder gekochtes Fleisch mit 300 Ccm Wasser. Für beendet galt der Versuch, wenn aus dem Magen mit der Pumpe keine mikroskopisch nachweisbaren Muskelfasern mehr herausgeholt werden konnten.

Diese Zeit betrug für

rohes geschabtes Rindfleisch	2 Stunden
halb gar gekochtes geschabtes Rindfleisch	2 $\frac{1}{2}$ »
ganz gar » » » »	3 »
halb gar gebratenes » » » »	3 »
ganz gar » » » »	4 »
rohes Hammelfleisch	2 »
» Kalbfleisch	2 $\frac{1}{2}$ »
» Schweinefleisch	3 »

In derselben Weise mit Milch angestellte Versuche, in welchen der Stickstoffgehalt der Milch gleich dem von 100 g Rindfleisch gemacht wurde, ergaben, dass zur Verdauung von

602 ccm roher Kuhmilch	3 $\frac{1}{2}$ Stunden
602 » gekochter Kuhmilch	4 »
602 » saurer Kuhmilch	3 »
675 » abgerahmter Kuhmilch	3 $\frac{1}{2}$ »
656 » roher Ziegenmilch	3 $\frac{1}{2}$ »

erforderlich waren.

Schotten.

Ueber Besonderheiten der Guaninablagerung bei Fischen von A. Ewald und C. Fr. W. Krakenberg (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 154—158). Guanin fand sich bei allen von den Verfassern untersuchten Fischarten in der äusseren Haut, den Schuppentaschen, dem subcutanen Bindegewebe, den Muskelfascien, in der Schwimmblase, der Gallenblase und dem Peritoneum. Guanin wurde ferner in der Haut einer Schildkröte und verschiedener anderer Reptilien gefunden, ferner in der Niere der Weinbergschnecke bald neben Harnsäure, bald ohne diese. Einige Nieren enthielten auch nur Harnsäure ohne Guanin.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn und des künstlichen Diabetes mellitus von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 403—426). Dem in *diesen Berichten* XVI, 577 Mitgetheilten ist nachzutragen, dass sich nach Fütterung von Kaninchen mit Nitrophenylpropionsäure aus dem Harn reines indoxylschwefelsaures Kali darstellen lässt. Dies geschieht in folgender Weise: Der frische, zum Syrup verdampfte Harn wird mit 96 procentigem Alkohol versetzt, die filtrirte Lösung mit dem gleichen

Volum Aether. Nach 24stündigem Stehen wird aus der klar abgössenen Flüssigkeit der Harnstoff durch alkoholische Oxalsäurelösung gefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Kali schwach alkalisch gemacht, wieder filtrirt und eingedampft. Der syrupdicke Rückstand wird mit kaltem absoluten Alkohol extrahirt und der nach längerem Stehen ausfallende Niederschlag aus heissem 96procentigen Alkohol umkrystallisirt. Das indoxylschwefelsaure Kali scheidet sich so in glänzenden Blättchen aus. Aus den Mutterlaugen wird eine weitere Quantität durch fraktionirte Fällung mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Ein Gemisch von indoxylschwefelsaurem und chinäthonsaurem Kali (vergl. Kossel, *diese Berichte* XVI, 806) liefert mit Chlorbaryumlösung ein in Wasser schwer lösliches, krystallisirtes, jene beiden Säuren enthaltendes Baryumsalz. Dass der Harn der Kaninchen nach Eingabe der Nitrophenylpropiolsäure neben Indoxylschwefelsäure wahrscheinlich auch Indoxylglycuronsäure enthält, ist bereits in der vorläufigen Mittheilung (a. a. O.) erwähnt. Diese Säure ist aber an der Luft so zersetzlich, dass ihre Reindarstellung nicht gelang. — Hunde, die bei normaler Nahrung schon nach Eingabe von 1 g Nitrosäure Zucker und Eiweiss im Harn ausscheiden und bald zu Grunde gehen, werden wenig widerstandsfähiger, wenn der Harn durch gleichzeitige Verabreichung von essigsäurem Natron alkalisch gemacht wird. Kaninchen, die bei normalem Futter 2 g Nitrosäure pro Tag längere Zeit vertragen, werden im Hunger oder bei Milchfütterung, wodurch der Harn sauer wird, viel empfindlicher. Sie zeigen bald Lähmungserscheinungen, aber niemals Glycosurie und Albuminurie wie die Hunde.

Schotten.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reactionen und das Leitungsvermögen der Nerven von E. Mulder (*Rec. trav. chim. Bays-Bas* II, 93). Verfasser erinnert an die früher ausgesprochene Hypothese, nach welcher das Leitungsvermögen der Nerven möglicherweise der Fortpflanzung irgend einer chemischen Reaction zugeschrieben werden kann. (Vergl. Scheikundige aantekeningen door E. Mulder T. I, Livr. 2, 80 (1865); Livr. 3, 126 (1866).

Gabriel.

Analytische Chemie.

Bestimmung der Kohlensäure der Luft an den Beobachtungsstationen des Venusdurchgangs von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 96, 1793). Auf Anregung von Dumas wurde bei den verschiedenen Commissionen, welche die französische Regierung zur

Beobachtung des Venusdurchgangs ausgesandt hatte, auch eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Gehalt der Luft an Kohlensäure in den entferntesten Gegenden der Erdoberfläche bestimmen zu können und so nicht nur einen Gesamtmittelwerth dieses Gehalts für die Jetztzeit zu gewinnen, sondern auch eine Grundlage zu besitzen, um durch spätere Versuche zu erfahren, ob eine Aenderung im Kohlensäuregehalt im Laufe der Zeiten statthat oder nicht. Es wurde deshalb auf den Stationen ein gemessenes Luftquantum in besonders construirten Apparaten durch eine mit kaligetränktem Bimstein gefüllte Röhre gesogen, die Versuche möglichst oft bei Tag und bei Nacht wiederholt und von den Verfassern die Menge der Kohlensäure in den gesammten Röhren bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass auch hier der Kohlensäuregehalt in der Nacht durchschnittlich höher ist, als am Tage, im Allgemeinen aber derselbe ist, wie in Europa. Auf der Südhälfte der Erde scheint jedoch der Gehalt der Kohlensäure etwas geringer zu sein. So zeigte sich dem Gewicht nach die Menge Kohlensäure in 10000 Theilen Luft im Mittel

A. Nördliche Hemisphäre: Haïti — 2.78, Florida — 2.92, Martinique — 2.80, Mexico — 2.73;

B. Südliche Hemisphäre: Santa-Cruz (Patagonien) — 2.66, Chubut (Patagonien) — 2.95, Chili — 2.69.

Das Mittel aller Beobachtungen auf der nördlichen Hemisphäre ist = 2.82, auf der südlichen = 2.71, das Mittel aller Bestimmungen = 2.78, das Mittel aller Bestimmungen der während der Nacht gesammelten Luft = 2.82.

Pinner.

Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, welche gelöste (oder auch suspendirte) organische Substanz und etwa auch Schwefelverbindungen enthalten von F. Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 222). Die Flüssigkeit wird ganz oder nahezu zur Trockne verdampft, der Rückstand mit chlorfreier Natronlauge in genügender Menge befeuchtet und unter Erwärmen so lange Permanganatlösung zugesetzt, bis die Grünfärbung eine bleibende ist. Sodann wird so lange, bis die grüne Färbung verschwunden ist, Alkohol zugesetzt, und im Filtrat das Chlor mittelst Silbernitrat bestimmt.

viii.

Trennung der Thorerde von den Erden der Ceriumgruppe von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 73—80). Verf. fällt die gemischten Erden mit Aetznatron, bringt zu dem gelatinösen Niederschlag das vier- bis fünffache Gewicht Aetznatron in concentrirtester Lösung und leitet längere Zeit Chlor durch. Die beigemengten Erden (mit Ausnahme des Ceroxydes) gehen in Lösung und Thorerde bleibt zurück. Zur vollständigen Trennung muss die Operation mehrmals wiederholt werden. — Eine bequemere aber nur qualitative Abscheidung

der Thorerde wird erreicht, wenn man die durch Kaliumsulfat gefällten Erden in Nitrate überführt, mit etwa der sechzigfachen Menge Wasser (auf das Gewicht der Oxyde berechnet) zum Kochen bringt, mit Ammoniak neutralisirt und aus der kochenden Lösung etwa ein Sechstel der Oxyde durch Ammoniak von bekannter Stärke ausfällt. Der Niederschlag, welcher alle Thorerde enthält, wird gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das durch Eindampfen vom Säureüberschusse befreite Sulfat wird in Wasser gelöst und scheidet beim Kochen und Eindampfen ziemlich reines Thoriumsulfat ab.

Schertel.

Quantitative Bestimmung des Didymoxydes von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 81). Der Verfasser führt sie dadurch aus, dass er die zu untersuchende Didymlösung vor dem Spektroskope mit Didymlösungen bekannter Concentration vergleicht.

Schertel.

Die Trennung des Galliums vom Iridium beschreibt Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1696) in Fortsetzung seiner zahlreichen Abhandlungen über die Abscheidung des Galliums in ausführlicher Weise. Man kann mit gelbem Blutlaugensalz oder mit Kupferoxydhydrat oder mit metallischem Kupfer das Gallium zuerst fällen oder nach der kürzlich vom Verf. aufgefundenen Methode das Iridium durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat u. s. w. abscheiden.

Pinner.

Ueber die Verbreitung des Vanadiums im Mineral- und Pflanzenreich von L. Ricciardi (*Gazz. Min.* XIII, 259). Der Gehalt an Vanadium in den Laven des Vesuv und Aetna, sowie in einigen Basalten wurden vom Verfasser bestimmt.

Dübner.

Verfahren zur Analyse des Samarskit und der übrigen Niobate von Erden mittels Fluorwasserstoffsäure; Auflösung des Columbites und Tantalites durch Fluorwasserstoff von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 44—51). 5 g feingepulvertes bei 150° getrocknetes Mineral werden in einer Platinschale mit etwas Wasser und 8—10 ccm concentrirtester Flusssäure — aus rauchender Säure abdestillirt — versetzt; die anfangs heftige Reaction vollendet sich unter Entbindung beträchtlicher Wärmemengen in etwa 10 Minuten. Nachdem der grössere Teil der Flüssigkeit auf dem Wasserbade entfernt, bleiben als Reaktionsprodukte eine klare farblose Lösung der Metallsäuren und des Eisen- und Manganoxydes und ein schwerer grüner Niederschlag, welcher die Erden und Uranoxyd enthält. Nach Zugabe von etwas Wasser filtrirt man durch einen Silber- oder Guttaperchatrichter wäscht den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Flusssäure und bringt das Filtrat nahe zur Trockniss. Nun zersetzt man mit einem Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure (1 ccm etwa für jedes Gramm der Metallsäuren), raucht

über der Flamme fast gänzlich ab, bringt den Rückstand mit etwa einem halben Liter Wasser, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind in eine Flasche und scheidet Niobsäure und Tantal säure in Begleitung von etwas Wolframsäure und Zinnsäure durch mehrstündiges Kochen ab; Eisen und Mangan bleiben gelöst. Die Bestandteile des Niederschlages werden, nachdem er geglüht und gewogen, nach den Methoden Rose's und Marignac's getrennt. — Die unlöslichen Fluoride der Erden und des Uran werden gleichfalls mit Schwefelsäure zersetzt, nach Entfernung des Ueberschusses dderselben die Sulfate unter erwärmen in wenig Wasser gelöst, (kleine Mengen unlöslicher Substanz werden mit den Metallsäuren vereinigt) die grüne Lösung mit etwas Salpetersäure erhitzt, auf 250 ccm verdünnt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und durch allmäligen Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat die Erden gefällt; in Lösung sind Uran und Spuren von Eisen. — Columbiter und Tantalit zersetzen sich schwieriger als die anderen Niobate. Dieselben müssen ausserordentlich feinerrieben werden, was durch wiederholtes befeuchten mit 95 pCt. Alkohol und trockenreiben geschieht und die Zersetzung mit rauchender Flusssäure ist durch erwärmen auf etwa 90° zu unterstützen. Zinnsäure bleibt ungelöst. Nachdem nahe zur Trockniss abgedampft, wird das beim Samarskit beschriebene Verfahren eingehalten. — Der amerikanische Samarskit enthält kein Cérium, welches im russischen enthalten ist.

Schertel.

Ueber Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide von K. F. Mandelin (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 345–357). Mit einer Lösung von Ammoniumvanadat in 200 Theilen Schwefelsäuremonohydrat geben die nachstehenden Basen die folgenden Reaktionen, welche von den mit reiner Schwefelsäure oder mit dem Fröhde'schen Reagens erhältlichen abweichen: *Aspidospermin*: hellpurpur, dann gelbroth, allmählig purpurroth; *Berberin*: dunkelbraun; *Colchicin* und *Colchicein*: blaugrün, dann grün, bald braun; *Cryptopin*: gleichzeitig violett, grün und blau, dann dunkelviolet, später blau; *Hydrastin*: vorübergehend carminroth; *Narcéin*: braun, dann violett, später rothorange; *Narcotin*: zinnoberroth, rothbraun, dann carminroth; *Nupharin*: rothbraun, dann violett, später blaugrün bis grün; *Solanin*: gelborange, dann braun, später kirschroth, nach einigen Stunden violett; *Solanidin* dem *Solanin* sehr ähnlich, nur zeigt dies nach 24 Stunden ein Grünlichbraun, jenes ein Blaugrün; *Strychnin*: violettblau, dann blauviolett, violett bis zinnoberroth. Dagegen verhalten sich die Basen *Codein*, *Delphinoidin*, *Delphisin*, *Morphium*, *Oxyacanthin* und *Qaebrachin* ähnlich gegen Vanadinschwefelsäure, wie gegen Fröhde'sches Reagens.

Die Einzelheiten der betr. Reaktionen sind im Original sehr ausführlich besprochen.

Gabriel.

Ueber die Chininreaktion mit Ferrocyankalium von Vogel (*Sitzber. Münch. Acad.* 1883, 69—75). Die vom Verf. bereits früher (*Jahresber. f. Chem.* 1850, 651) angegebene Reaktion wird um sichere Resultate zu erhalten, in der Weise ausgeführt, dass man die kalt bereitete Lösung von Chininsulfat mit dem etwa gleichen Volumen Chlorwassers vermischt und dann eine Ferrocyankaliumlösung hinzusetzt, welche siedend gesättigt, darnach abgekühlt und mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt ist: es entsteht sogleich die rothe Färbung, welche sich einige Zeit unverändert erhält, endlich aber gewöhnlich ins Hellgrüne übergeht. Da der Erfolg der Reaktion davon beeinflusst erscheint, ob das Chlorwasser frisch oder schon länger bereitet, benutzt Verfasser das bequemer frisch zu bereitende Bromwasser, wodurch überdies die Empfindlichkeit bis auf $\frac{1}{15000}$ gesteigert wird. — Da ferner durch überschüssiges Ammoniumcarbonat die Röthung mitunter wieder verschwindet, so wendet man vortheilhaft statt dessen Dinatriumphosphat — oder Borax an. — Eine mit Bromwasser- und Ferrocyankalium versetzte Chininsulfatlösung lässt durch eintretende Röthung die schwache Alkalinität gewisser Stoffe z. B. des Marmors oder des Glaspulvers erkennen. Bei Nachweis des Chinins in Rinden ist zu bedenken, dass selbige Tannin enthalten, welches mit Alkalien mannigfaltige Farbennüancen liefert.

Gabriel.

Eine volumetrische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten beschreibt E. Falières (*Compt. rend.* 96, 1799). Die Lösung des Sulfocarbonats wird mit Benzin überschichtet, mit Natriumbisulfit zersetzt und die Volumenzunahme des Benzins gemessen. Auf die Einzelheiten der Analyse kann hier nicht eingegangen werden.

Pinuer.

Ueber die Bestandtheile der Bohnen von Sojahispida von E. Meissl und F. Böcker (*Monatsh. für Chem.* 4, 349—368). Die aus Japan eingeführten und neuerdings bei uns cultivirten Sojabohnen enthalten nach den eingehenden Untersuchungen des Verf. keine Kleberproteinstoffe, sehr geringe Mengen von Amidokörpern, ein mit verdünnter Kalilauge und mit 10 pCt. Kochsalzlösung ausziehbares Casein, welches dem Legumin entspricht und im aschefreien Zustand aus 51.24 pCt. Kohlenstoff, 6.99 pCt. Wasserstoff, 16.38 pCt. Stickstoff, 0.47 pCt. Schwefel und 24.92 pCt. Sauerstoff besteht; ferner in geringer Menge ein durch Kochen fällbares und dem Erbsenalbumin sehr ähnliches Albumin mit 52.58 pCt. Kohlenstoff, 7.00 pCt. Wasserstoff und 17.27 pCt. Stickstoff, ferner Fett, Cholesterin u. s. w. und kleine Mengen von Zucker und Stärke. Das Mengenverhältniss der Bestandtheile ist 10 pCt. Wasser, 30 pCt. lösliches Casein, 7 pCt.

unlösliches Casein, 0.5 pCt. Albumin, 18 pCt. Fett, 2 pCt. Cholesterin, Lecithin, Harz und Wachs, 10 pCt. Dextrin, weniger als 5 pCt. Stärke, 5 pCt. Cellulose, 5 pCt. Asche, endlich Zucker u. s. w.; in kleiner Menge. Beim Rösten der Bohnen geht das lösliche Casein fast voll-
in unlösliches über. Pinner.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Gustav Delplace in Namur. Neuerungen an dem Delplace'schen Schwefelsäure-Concentrationsapparat. (D. P. 23159 vom 31. December 1882. Von dem bekannten Delplace'schen Apparat ist der flache Platinkessel mit gewelltem Boden beibehalten. Ueber denselben befinden sich vier Condensationshelme, die auf Wölbungen der Kesseldecke stehen. Dieselben sind mit äusserer Wasserkühlung versehen. Die Helme oder Glocken stehen in je einer Rinne, in welcher das Condensat einen hydraulischen Abschluss bewirkt. In dem dem Säureinlauf zunächst liegenden Condensationshelm wird nur Wasser condensirt, welches aus der Rinne durch ein Rohr abgeführt wird. Das Condensat des zweiten Helmes besteht aus verdünnter Schwefelsäure und wird aus der Rinne durch ein Rohr in die Bleikammer geführt. Das Condensat des dritten und vierten Helmes ist hochgradige Schwefelsäure, welche in den Einlauftrichter zurückgeführt wird, um mit der Kammer Säure zusammen wieder in den Apparat zu gelangen. Der Auslauf für die concentrirte Säure ist hinter dem vierten Condensationshelm.

Carl Opl in Hruschau (Oesterr. Schlesien). Neuerungen in dem Verfahren zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen. (D. P. 23142 vom 8. October 1882.) In die zu einem Brei angemachten Sodarückstände wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man wendet hierzu eiserne Apparate mit Rührwerk an, in welche vermittelst Luftpumpen Schwefelwasserstoff eingedrückt wird. Die von dem Calciumcarbonat getrennte Lauge besteht aus Calciumsulfhydrat und kann auf Schwefel, unterschwefligsaure Salze oder Schwefelwasserstoff verarbeitet werden. Man kann das Schwefelwasserstoffgas auch in statu nascendi einwirken lassen, indem man auf in Wasser suspendirte Sodarückstände Kohlensäure oder eine andere Säure

einwirken lässt, jedoch nur in dem Masse, als der entwickelte Schwefelwasserstoff von noch vorhandenen Rückständen bezw. Schwefelcalcium aufgenommen werden kann.

Karl Lieber in Kaiserslautern. Darstellung von Baryum- und Strontiumcarbonat aus Schwerspath bezw. Coelestin. (D. P. 22364 vom 8. Aug. 1882.) Schwerspath bezw. Coelestin wird fein gemahlen, mit 1 Aequivalent Chlorecalcium, 4 Aequivalenten Kohle und $\frac{1}{2}$ Aequivalent Eisen, in Form von Eisendrehspähnen gemischt und in einem Flammenofen, besser Revolverofen, geschmolzen. Die Schmelze wird ausgelaugt und die Laugen der Chloride werden von den noch darin enthaltenen sehr geringen Mengen an Schwefelverbindungen durch eingeblasene Luft vollständig befreit. Man leitet dann Ammoniak und Kohlensäure bis zum vollständigen Ausscheiden der kohlensauen Erden hindurch. Das Ammoniak erhält man aus den resultirenden Salmiaklaugen mittelst Aetzkalks. Es kann die Umwandlung der betreffenden Chloride in Carbonate auch durch Aetzkalk und Kohlensäure oder durch sehr fein zertheilten kohlensauen Kalk geschehen.

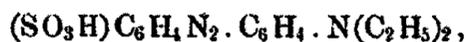
Charles Wigg in Liverpool. Fabrikation von Ammoniak-soda. (Engl. P. 3125 vom 3. Juli 1882.) Aus der starken Soole oder Kochsalzlösung soll zunächst durch arsensaures Natrium Magnesia gefällt werden, während die von den Absorptionsapparaten kommenden Gase hindurchgeleitet werden. Um eine gleichmässige Vertheilung des Ammoniaks und der Kohlensäure in der Soole innerhalb der Absorptionsapparate zu bewirken, werden die Gase unter erheblichem Druck durch perforirte Schlagarme eingeführt, welche an einer rotirenden horizontalen oder vertikalen Achse sitzen. Auch werden die in dem ersten Saturator eines Systems nicht absorbirten Gase in den zweiten n. s. w. geleitet. Ausserdem fliesst während der Reaktion durch die hohlen Schlagarme einer anderen Welle eine kühlende Flüssigkeit, kalte Kochsalzlösung.

J. P. Rickman und J. B. Thompson in London. Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 3305 vom 12. Juli 1882.) Harn und Excremente werden mit in Fäulniss befindlicher Ochsen-galle (Mucin) als Ferment versetzt. Der obere Raum des geschlossenen Behälters, in welchem die Massen sich befinden, steht in Verbindung mit einem kleineren luftdichten Behälter, welcher Schwefelsäure zur Absorption des in Folge der Gährung entwickelten Ammoniaks enthält. Die Flüssigkeit aus dem Gährbehälter wird dann bei niedriger Temperatur der Destillation unterworfen, indem die Dämpfe aus einer geheizten Destillirblase erst durch die in einem zweiten nicht erwärmten Gefässe befindliche Flüssigkeit streichen und dann zur Absorption gelangen.

L. Guétat und Ir. Chavanne in St. Chamond. Herstellung von Chromeisen, Wolframeisen und Phosphorkupfer. (D. P. 21902 vom 3. August 1881.) Ein neutrales Alkali- oder Erdalkalichromat wird mit Eisenchlorür- oder Eisenvitriollösung vermischt und der Niederschlag ausgewaschen. Das Eisenchromat wird dann mit Kohle vermischt und in Tiegeln auf Weissgluth erhitzt. In analoger Weise wird Wolframeisen dargestellt. Phosphorkupfer wird aus Kupferphosphat, das durch Füllen von Kupferchlorid und dreibasischem Calciumphosphat erhalten ist, dargestellt.

Ch. Edwards in Paris. Verfahren zur Reinigung von Eisen und Stahl. (Engl. P. 3333 vom 13. Juli 1882.) Das Metall kommt in eine gusseiserne Retorte, wo es bei 600—700° mit feuchtem Wasserstoffgas behandelt wird. Die Auslassröhre für das Gas taucht in eine Flüssigkeit, deren Höhe den Druck innerhalb der Retorte regulirt. Der vorhandene Wasserdampf soll die Metalloide als Wasserstoffverbindungen aus dem Eisen entfernen, während der überschüssige Wasserstoff alles vorhandene Eisenoxyd reducirt.

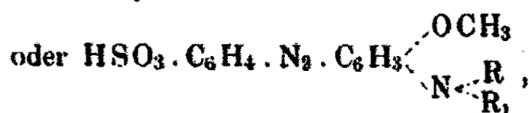
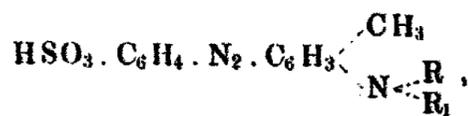
Lembach und Schleicher in Biebrich a./Rh. Herstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffs aus Diäthylanilinazobenzolparasulfosäure. (D. P. 23278 vom 3. December 1882.) Giesst man 1 Molekül (14.9 kg) Diäthylanilin allmählich in eine stets schwach sauer gehaltene wässrige Lösung von 1 Molekül *p*-Diazobenzolsulfosäure, so scheidet sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Diäthylanilinazobenzolparasulfosäure,



in violetten Nadeln aus. Diese Verbindung, welche als Ausgangsprodukt zur Gewinnung des neuen blauen Farbstoffes dient, löst man in überschüssigem Ammoniak und trägt in die gelbe Lösung bis zur vollständigen Entfärbung Zinkstaub ein. Dabei bildet sich die Hydrazoverbindung $(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Man erwärmt darauf, filtrirt von nicht verbrauchtem Zinkstaub ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und sättigt es nach dem Erkalten mit Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün, dann tiefblau. Man giebt Chlorzink zu und salzt den neuen Farbstoff mit Kochsalz aus. Das Filtrat enthält einen violetten Farbstoff und Sulfanilsäure. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein in kaltem Wasser mit blauer Farbe lösliches braunes Pulver, welches Seide, Wolle und Baumwolle schön grünblau färbt.

Otto Mühlhäuser in Farbwerk Griesheim a./M. Herstellung von blauen Farbstoffen. (D. P. 23291 vom 3. Januar 1883.) Es wird die Lauth'sche Reaktion auf die Substitutionsprodukte secun-

därer und tertiärer aromatischer Amine angewendet; besonders werden die Sulfosäuren der alkylirten Amidoazoderivate des Toluols und Anisols benutzt, also Körper von der Formel



wo R und R₁ Alkoholradikale sind.

So erhält man aus Dimethylamidomethylazobenzolsulfosäure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und darauf folgende Oxydation einen blauen, aus dem entsprechenden Anisolkörper einen grünblauen Farbstoff.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Darstellung von in Wasser löslichen Verbindungen aus Alizarinblau und Sulfiten. (Zusatz-Patent zu No. 17695 vom 14. August 1881; D. P. 23008 vom 5. September 1882.) Zur Ueberführung von Alizarinblau in eine wasserlösliche Verbindung eignen sich statt der sauren schwefligsauren Alkalien ebenfalls die durch Auflösen der betreffenden Oxyde bezw. Hydrate und Carbonate in wässriger schwefliger Säure darstellbaren Sulfiten von Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Zink, Mangan, Aluminium, Chrom und Eisen, sowie die Doppelverbindungen genannter Sulfiten mit den schwefligsauren Alkalien. Die Einwirkung der Sulfiten auf das Alizarinblau wird erheblich durch die Gegenwart von Lösungsmitteln des Alizarinblaus beschleunigt. Derartige Lösungsmittel sind Alkohol, Essigäther und Essigsäure; ein Zusatz derselben von 10—15 pCt. genügt.

Mit Zinkstaub, hydroschwefliger Säure oder Traubenzucker erhält man bei Gegenwart verdünnter Natronlauge oder Kalilauge aus Alizarinblau eine gelbbraune Lösung, aus der sich der Farbstoff bei Gegenwart von Luft mit blauer Farbe wieder abscheidet. Wird diese Lösung bei abgehaltenem Luftzutritt mit einer Mineralsäure schwach übersättigt, z. B. mit schwefliger Säure, so scheidet sich die darin enthaltene Leuko- oder Hydroverbindung des Alizarinblaus ab. Diese Verbindung lässt sich nun, genau wie das Alizarinblau, in wasserlösliche Sulfitverbindungen überführen.

E. Jacobsen in Berlin. Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen. (D. P. 23188 vom 4. November 1882.) Die genannten Basen, sowie auch das Chinaldin und analoge

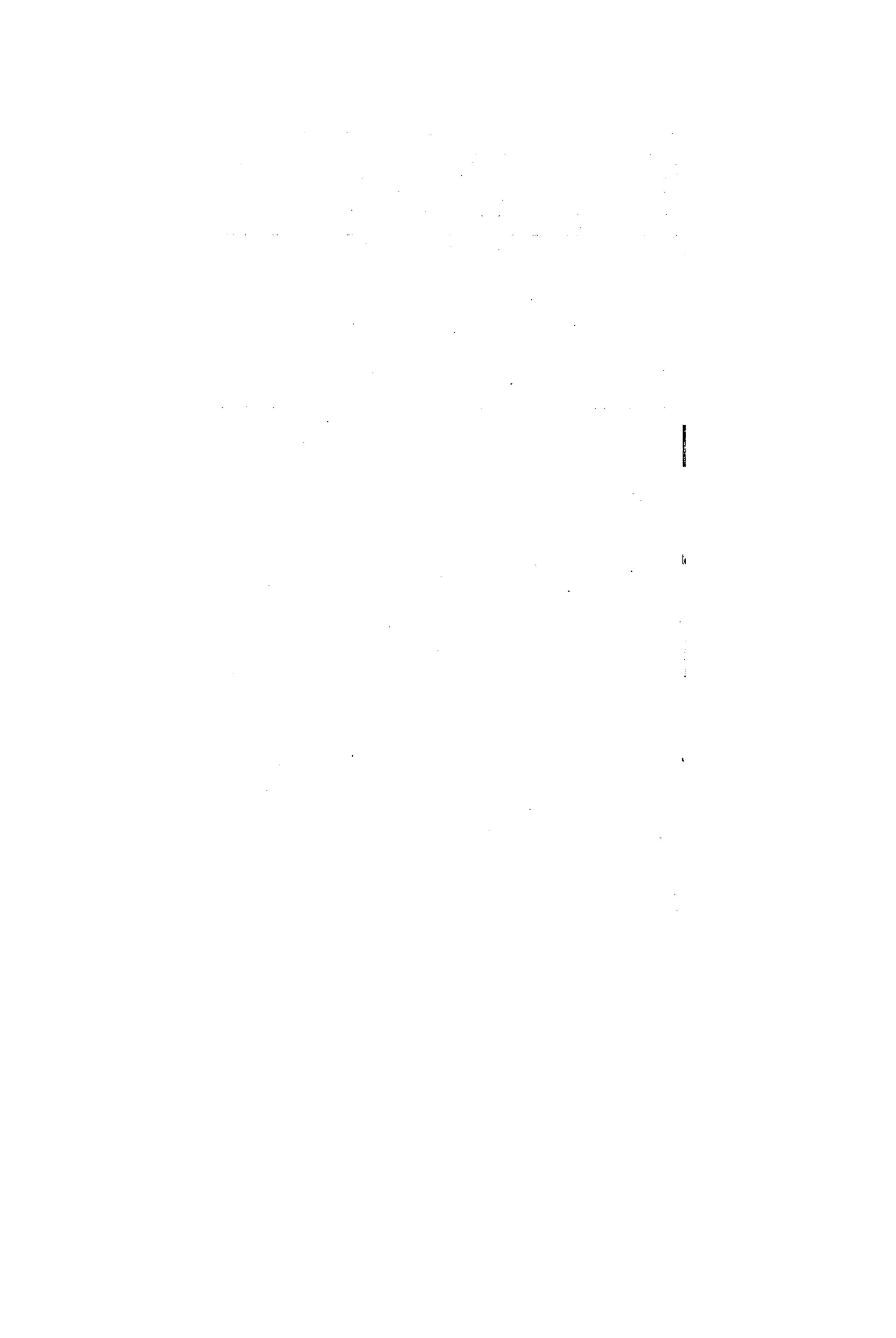
Stoffe bilden beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink gelb färbende Condensationsprodukte, die durch Ueberführung in die Sulfosäure wasserlöslich werden. Die Phtalsäure kann auch durch Nitroptalsäure, sowie durch Phtalimid ersetzt werden.

Berichtigung:

Jahrgang XVI, No. 10, S. 1486, Z. 11 v. o. lies: »Beitrag zur Kenntniss der direkten Substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure« statt »Beitrag zur Kenntniss der Dichlor-Substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure«.



Nächste Sitzung: Montag, 23. Juli 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.





Sitzung vom 23. Juli 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

C. Rehd. Held, Heidelberg;
A. Rée, } chem. Laborator. der Academie der Wissen-
Sigm. Hegel, } schaften in München;
John J. Broadbent, London;
Gottlieb Dändliker, Chur [Schweiz];
Paul Claes, Louvain [Belgien];
Ossian Aschan, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. Swaving, } Laborator. für anorgan. Chemie der Uni-
Ad. v. Scherpen- } versität Erlangen (durch A. Hilger
berg, } und J. Mayrhofer);
Theobald Klar, Heidelberg, Hauptstr. 31 (durch R. Fittig
und L. Wolff);
Franz Gumpert, } chem. Univers.-Laboratorium in Leipzig
Moritz Körner, } (durch H. Ost und A. Weddige);
Franz Engelmann, }
Wilhelm Epstein, } Physik.-chem. Laborat. d. Univers.
Gustav Haupt, } Leipzig (durch A. Hantzsch und
Emil Voges, } R. Behrend);
Johannes Riso, }
K. F. Mandelin, Mag. pharm., pharmac. Institut Dorpat
(durch Ferd. Tiemann und R. Ludwig);
Oscar Bocklisch, chem. Universitäts-Laborator. München
(durch W. v. Miller und A. Lipp).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1457. Sharples, S. P. Experiments on american woods. Sep.-Abdr.
 1458. Bayles, J. C. Microscopic analysis of the structures of iron and steel. Sep.-Abdr.
 1459. Proceedings of the annual meeting in Boston, February 20, 1883. Sep.-Abdr.
 1460. Goodyear, W. A. Water-gas as fuel. Sep.-Abdr.
 1461. Richards, Robert H. A new hydraulic separator to prepare ores for jigging and table work. Sep.-Abdr.
 1462. Hunt, F. Sterry. Coal and iron in Alabama. Sep.-Abdr.
 1463. Blake, William P. Notes on the metallurgy of nickel in the United States. Sep.-Abdr.
 1464. Blandy, John F. The mining region around Prescott, Arizona. Sep.-Abdr.
 1465. Bowron, William H. The practical metallurgy of titaniferous ores. Sep.-Abdr.
 1466. Lyman, Benj. Smith. On the utility of the method of the Pennsylvania state geological survey in the anthracite field. Sep.-Abdr.
 1467. Kalocsinsky, Alexander. Die quantitative Analyse des eisenhaltigen Mineralwassers von Rosenau. (Deutsch und ungarisch.) Sep.-Abdr.
 1468. Fileti, M. Sintesi dello scatol. — Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell' indol. Sep.-Abdr.
 1469. Raimann, Emil. Die Brunnenwässer der Stadt Kremsier. Sep.-Abdr.
 1470. Pomeroy, Chas. T. Estimation of chlorine, sulfuric acid, and chromium in the presence of organic matter. — Constant water bath. Sep.-Abdr.
 1471. Austen, P. T. and Geo B. Harff. On the reduction of ferric solutions. Sep.-Abdr.
 464. Friedländer und Sohn. Bibliotheka historico naturalis. Berlin 1883.
 1472. Schulze, B. Einfluss des Bromkalium auf den Stoffwechsel. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

350. C. Schall: Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium.

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind folgende Verfahren bekannt, um jodirte Phenole darzustellen:

1. Nach Hlasiwetz und Weselsky, wonach zu einer alkoholischen Phenollösung, welche Quecksilberoxyd enthält, Jod gegeben wird. (Diese Berichte II, 523.)

2. Kekulé's Rörnersche Methode (Zeitschr. f. Chem. 1866, 662; 1868, 323). Man löst Phenol in Alkali, giebt Jodsäure, alsdann Jod hinzu und säuert an.

3. Nach Griess und Körner. Ersatz der Amidogruppe eines nitrirten Phenols durch Jod (*o*-Jodphenol, Nölting, Wrzesinsky, diese Berichte VIII, 820), oder der Amidogruppe eines Jodanilins durch Hydroxyl (*p*-Jodphenol, Griess, Zeitschr. für Chem. 1868, S. 427).

4. Jodiren mittelst Chlorjod (Schützenberger und Lengenwald Jahresber. 1862, 413; Spaltung von jodirter Salicylsäure; Lautemann, Annalen 120, 315).

Im folgenden soll eine weitere, einfache Methode, Jodphenol darzustellen, beschrieben werden, welche auf die Einwirkung von trockenem Jod auf trockenes Phenolnatrium basirt.

20 g im Wasserstoffstrome bei 300° C. vollkommen getrocknetes und alsdann unter Vermeidung der Anziehung von Feuchtigkeit fein geriebenes Phenolnatrium wurden in ca. 300 ccm vorher über P₂O₅ destillirtem¹⁾, schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff suspendirt. Hierauf wird nach und nach fein gepulvertes Jod, welches im Exsiccator über Schwefelsäure möglichst getrocknet worden ist, in kleinen Portionen zugefügt. Die ganze Operation wird im Kolben vorgenommen. Beim Eintragen des Jods muss stets tüchtig umgeschwenkt werden. Die im ersten Moment entstehende violette Farbe der Schwefelkohlenstoffjodlösung verschwindet anfangs rasch beim Umschwenken, später langsamer, zuletzt bleibt sie stationär. In diesem Moment waren stets ca. 45 g Jod verbraucht. Die Reaction, welche sich auch durch Erwärmung fühlbar macht, ist alsdann zu Ende.

Der Schwefelkohlenstoff wird nun von einem sich schnell absetzenden Niederschlage (der sich als Jodnatrium erwies) abfiltrirt,

¹⁾ Am besten geschieht das Zerreiben schnell oder unter einer Schicht von Schwefelkohlenstoff im geräumigen Mörser.

letzterer noch mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Das gesamte Filtrat hinterliess nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs 31.9 g eines jodhaltigen dunklen Oeles. In der Hoffnung, das stärker saure Jodphenol annähernd vom zurückgebildeten Phenol zu trennen, nahm man das Oel in Aether auf und schüttelte mit 5 g in Wasser gelöstem Kalihydrat aus. Der ausgezogene Aether hinterliess nach seiner Entfernung noch 8.8 g eines Liquidums, welches im Dampfstrom destillirt, nahezu vollständig und farblos überging. Einer Jodbestimmung zufolge enthielt dasselbe 51.2 pCt. Jod (Monojodphenol = 57.72 pCt.). Ausscheidung von Jod bei längerem Stehen am Sonnenlicht, sowie auf Zusatz von Chlor, Eisenreaktion, Geruch und Geschmack ergaben die Annahme eines Gemenges von Phenol und Monojodphenol. Die Hauptmenge des letzteren mochte in die Kalilösung übergegangen sein. Aus dieser gewann man nun durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschüteln mit Aether u. s. w. 27.6 g einer dunklen Flüssigkeit. Diese konnte isomere Jodphenole enthalten. Die Trennung derselben kann nach Lobanoff¹⁾ annähernd durch Destillation im Dampfstrom bewirkt werden. Die neue Substanz derselben unterworfen, lieferte zuerst 15.3 g eines ölig übergehenden Körpers²⁾. Alsdann gingen Krystalle über, welche abfiltrirt und getrocknet sammt den im Wasser gelösten Antheil 6.5 g wogen. Im Kolben hinterblieben 1.5 g eines dunklen, zähen Oeles.

Die Jodbestimmung der zuerst übergetriebenen, flüssigen Substanz ergab 58.37 pCt. (berechnet für Monojodphenol 57.72 pCt.). Um zu entscheiden, welches Isomere hier vorlag und ob nicht andere Isomeren beigemengt waren, wurde die Kalischmelze, wie sie Körner für Orthojodphenol angiebt, ausgeführt (Ann. d. Chem. CXXXIII, 215). Dieselbe geht glatt von statten. Der Aetherauszug der angesäuerten Schmelze wurde destillirt, das über 200° übergehende erstarrte krystallinisch und ergab, nachdem es aus Benzol umkrystallisirt und ein paar Tage im Exsiccator gestanden:

	Gefunden	Ber. für Dioxybenzol
C	65.39	65.44 pCt.
H	5.47	5.45 »

Der Schmelzpunkt von 104° C. sowie die charakteristische, grüne Eisenreaktion liessen an der Identität der Krystalle mit Brenzcatechin nicht zweifeln. Es gelang mir nicht, in den Benzoëmutterlaugen Resorcin oder Hydrochinon aufzufinden, auch eine Ausfällung des Brenzcatechins mit Bleiessig im Aetherauszug der Schmelze nach Körner, (Ann. d. Chem. CXXXVII, 216) ergab in den Filtraten vom Blei-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1251.

²⁾ Das im Destillatwasser gelöste und durch Aether ausgezogene betrug 5.2 g und wurde zum Gewicht des Ausgeschiedenen hinzugerechnet.



niederschlag keine Anwesenheit von Hydrochinon und Resorcin. Wenn aber die Temperatur der Schmelze über 200° C. gestiegen, so war sehr wohl Resorcinbildung nachzuweisen. Das durch Destillation im Dampfstrom erhaltene Monojodphenol erwies sich als Orthomonojodphenol.

Die Krystalle der zweiten mit Wasserdämpfen übergegangenen Fraktion schmolzen bei 48° C. und enthielten 66.33 pCt. Jod. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant bei einem Jodgehalt von 73.66 pCt. Die Substanz bestand aus weissen, atlasglänzenden, geruchlosen Krystallen, welche einen Stich ins Graue zeigten. Mässig concentrirte Salpetersäure scheidet in der Kälte kein Jod aus. Da Dijodphenol 73.4 pCt. Jod erfordert, so ist die neue Substanz als ein solches zu betrachten, zugleich aber durch ihren Schmelzpunkt verschieden von dem von Hlasiwetz und Weselsky dargestellten Dijodphenol (diese Berichte II, 524), welches bei 150° C. schmilzt. Die Mutterlaugen dieses Körpers enthalten kein höher jodirtes Phenol, da die nächste Krystallisation derselben bei der Analyse nur 70.33 pCt. Jod ergab. Die Lösung der Kalischmelze des neuen Dijodphenols zeigt beim Ansäuern Umschlag vom Dunkelbraunen ins Farblose, ähnlich frisch bereiteter pyrogallussaurer Alkalilösung. Die bei der Kalischmelze entstehende Verbindung soll noch genauer untersucht werden, und bin ich augenblicklich damit beschäftigt.

Der Rückstand im Destillationskolben wurde, in Alkohol gelöst, längere Zeit stehen gelassen. Die erhaltenen Krystalle abgepresst und nochmals aus wenig starkem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 149—151° C. Es waren 0.1014 g, welche 81.54 pCt. Jod enthielten (Trijodphenol = 80.72 pCt. Jod). Demnach scheint hier ein neues Trijodphenol vorzuliegen.

Zusammenfassung.

Aus 20 g Phenolnatrium 45 g Jod erhalten:

Durch Kalilauge nicht ausgezogen . . .	8.8 g (Monojodphenol Phenol)
Durch Wasserdämpfe flüssig übergegangen	15.3 g (Orthojodphenol)
» » fest »	6.5 g (Orthomono- und Dijodphenol)
Im Destillationskolben zurückgeblieben :	1.9 g (davon 0.1014 Trijodphenol)
	32.5 g,

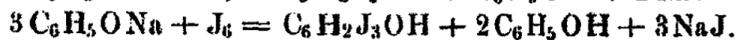
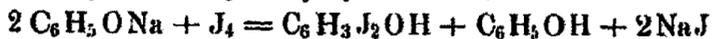
während das Gewicht des nach Entfernung des CS₂ zurückbleibenden Oels 31.9 g betrug. (Theoretische Ausbeute 35 g auf Monojodphenol berechnet.) Um zu sehen, ob die Temperatur eine wesentliche Rolle bei obigen Versuchen spielt, habe ich anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit siedendem Toluol operirt, ohne wesentliche andere Resultate zu

erhalten. Von höher siedenden Kohlenwasserstoffen musste ich absehen, da diese in der Nähe ihres Siedepunktes von Jod angegriffen werden.

Ciamician und Dennstedt haben letzthin Jod auf Pyrrolkalium einwirken lassen (diese Berichte XV, 2583) und Tetrajodpyrrol erhalten. Sie stellen dafür die Gleichung auf



mit der Interpretation, dass die entstandene Jodwasserstoffsäure durch einen Theil des Pyrrolkaliums unschädlich gemacht werde. Wahrscheinlicher ist es, dass zuerst das Alkali eliminirt und das alsdann entstandene Jodoxybenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OJ}$, wenn man es so nennen will, sich zu Jodphenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\cdot\text{OH}$, umlagert, wenigstens in Bezug auf Phenolnatrium. Dafür spricht, dass ich bei versuchter Jodirung von β -Naphtholnatrium einen in Natronlauge unlöslichen, äusserst leicht verharzenden Körper erhielt, den ich bis jetzt nicht rein darstellen konnte. Es entsteht also überhaupt keine Jodwasserstoffsäure bei obiger Jodirung und ergeben sich die Gleichungen:



Was nun aber die neue Reaktion besonders charakterisirt, ist das vorwiegende Auftreten von Orthomonojodphenol (über 50 pCt.). Das Dijodphenol scheint gegenüber dem von Weselsky und Hlasiwetz durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen der Orthoreihe anzugehören. Es zeigt sich hier Analogie mit der bekannten Kolbe'schen Reaktion, bei der vorzugsweise Orthoverbindungen unter Anwendung von Phenolnatrium entstehen. Der Analogie folgend, dürfte es interessant sein, das Verhalten des Phenolkaliums gegen Jod zu prüfen.

Cyan wirkt als Dicyangas auf trocknes Phenolnatrium weder in der Kälte, wenn es in Schwefelkohlenstoff suspendirt, noch in der Wärme, d. h. unter siedendem Toluol befindlich, irgend bemerkenswerth ein. Damit im Zusammenhang wird Cyankaliumlösung durch siedendes Phenol theilweise zersetzt (Jahresber. für Chem. 1878, 114), so dass also, damit Umsetzung eintrete, das Haloïd unbedingt stärkere Affinität zum Alkali haben muss als das Phenol des Phenolnatriums. In dieser Richtung müsste die Einwirkung von Jod auf die Natronsalze verschieden starker, organischer Säuren studirt werden. Erwähnen möchte ich noch, dass ein Versuch Cyanphenoläther (aus Jodeyan und Phenolnatrium bereitet) in Toluol gelöst bei 200° C. umzulagern resultatlos verlief.

In Beziehung zur Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium steht schliesslich noch die Entdeckung Nölting's (Dissertation, Zürich 1875, 39), welcher sulfobenzoësaures Silber durch Brom in Metabrom-

sulfobenzoesäure überführte. Auch hierbei findet wohl eine Umlagerung des zuerst entstehenden sulfobenzolsauren Broms statt.

Die Anwendung der Jodreaktion auf Eosine als Phenolfarbstoffe hat zu Ergebnissen geführt und werde ich nächstens über Jodierung von Tetrabromfluoresceïn und Tetrajodfluoresceïn berichten.

Einwirkung von Chlor auf β -Naphtholnatrium.

30 g β -Naphtholnatrium wurden im Wasserstoffstrome getrocknet. Bei 250° C. schmilzt das Salz. Man darf daher nicht höher erhitzen. Die Bedingungen der Einwirkung waren wie bei dem Versuch mit Jod und Phenolnatrium. Chlor wird energisch von β -Naphtholnatrium absorbiert. Sowie deutliche Salzsäureentwicklung sich zeigt, hört man mit Einleiten des trocknen Chlors auf. Nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs wurde das restirende, bald krystallinisch erstarrende Oel in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde für sich im Siedekölbchen im Wasserstoffstrome destilliert, wobei starke Entwicklung von Salzsäuregas und Verschmierung eintrat. Die andere Hälfte im Dampfstrom lieferte als übergehendes Produkt erst eine in Blättchen, dann in Nadeln krystallisierende Substanz. Dieselbe wurde gesammelt, durch gelindes Erwärmen mit dem Destillatwasser von Spuren von Blättchen befreit. Sie schmolz bei 68° C. Chlorbestimmung ergab 20.34 pCt. Kohlenstoff (Monochlornaphtol = 19.88 pCt.). Geschmack und Geruch der neuen Verbindung ähneln schwach dem Orthojodphenol. Durch ihren Schmelzpunkt bestimmt unterschieden ist sie von dem von Claus und Zimmermann aufgefundenen bei 150° C. schmelzenden Monochlor- β -Naphthol (diese Berichte XV, 321, XV, 1484). Neben dem neuen Monochlor- β -Naphthol bleibt im Destillationskolben eine in Natronlauge unlösliche Substanz zurück, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Der Nachweis von gebildetem Chlornatrium berechtigt zur Gleichung:



Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf Phenolnatrium.

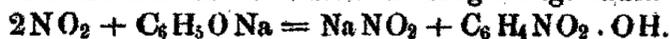
7 g Phenolnatrium, unter Schwefelkohlenstoff befindlich, wurden mit 6 g aus salpetersaurem Blei bereitetem, getrocknetem und in einer Kältemischung verflüssigtem Anhydrid zusammengebracht. Der Reaktionskolben wird zweckmässig gekühlt. Es erfolgt Wärmeentwicklung und Ausstossung von Nitrodämpfen. Nach einigem Stehenlassen und zeitweiligem Umschwenken wird der Schwefelkohlenstoff abfiltriert und der Filterinhalt mit gleicher Flüssigkeit nachgewaschen. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs treibt man mit Wasserdämpfen über und erhält bei 45° C. schmelzendes Orthonitrophenol.

	Gefunden	Berechnet
C	51.06	51.8 pCt.
H	3.99	3.99 »

Im Destillationskolben befindet sich Paranitrophenol, und zwar im Zustande verhältnissmässiger Reinheit gegenüber der gewöhnlichen Nitrirungsmethode. Man zieht mit Aether aus, verdunstet, presst die nach Stehenlassen im Exsiccator erhaltenen Krystalle ab, die dann schon bei 114° C. schmelzen. Zur Analyse löste man heiss in Chloroform und versetzte vor dem Erkalten mit dem doppelten Volum Ligroin.

	Gefunden	Berechnet
C	52.09	51.8 pCt.
H	3.89	3.59 »

Die Reaktion konnte nach der Gleichung stattgefunden haben:



Um das nebenbei gebildete Natriumnitrit nachzuweisen, wurde nach Ausziehen des Paranitrophenols die wässrige Lösung im Wasserbade vom Aether befreit, verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Alsdann musste sich auf Zusatz von Phenolalkali Nitrosophenol bilden, welches an der Liebermann'schen Reaktion erkannt werden konnte. In der That trat (nach Abfiltriren humusartiger Flocken, der Aetherauszug verdunstet und der Rückstand mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure versetzt) die Liebermann'sche Reaktion vollständig ein.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 28. Juni 1883.

351. C. Schall: Dijodphenol aus Jod und Phenolnatrium.

(Eingegangen am 11. August.)

Zur vollständigen Gewinnung des Dijodphenols löst man den mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschenen, grösstentheils aus Jodnatrium bestehenden Rückstand in Wasser, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, zieht mit Aether aus und behandelt mit verdünnter Kalilauge, wodurch man nach Zerlegung der letzteren mit Säure ein Oel erhält, welches mit Wasserdampf destillirt noch eine ziemliche Menge Dijodphenol liefert.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, den Schmelzpunkt 68° C. zeigende Substanz wurde mit Chloracetyl erwärmt. Es entsteht die Acetylverbindung, welche aus Eisessig in kleinen, säulenförmigen Kryställchen anschiesst.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$
C	25.12	24.74 pCt.
H	1.81	1.55 »

Die Substanz schmilzt bei 107° C. (uncorr.) und erstarrt bei 81° C.

Ferner wurde analog dem Acetyldijodphenol das Benzoyldijodphenol (ebenfalls aus Eisessig umkrystallisiren) dargestellt. Schmelzpunkt 95—96° C.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3J_2O$ (C_6H_5CO)
	I.	II.	
C	34.59	34.4	34.64 pCt.
H	2.55	2.12	1.75 »

Das Kalisalz des Phenols erhält man in Nadeln, wenn man eine Auflösung des letzteren in Aether mit 1 bis 2 Tropfen alkoholischer Kalilauge versetzt, etwas Ligroin zufügt und über Nacht stehen lässt. Die Acetylverbindung, mit alkoholischer Kalilauge zerlegt, lieferte Dijodphenol, welches nach Kochen seines Natronsalzes mit Thierkohle (um es ganz rein zu erhalten und Spuren von Aldehydharz zu entfernen) bei 67 $\frac{1}{2}$ —68° C. schmolz.

352. J. D. R. Scheffer: Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen.

II.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Diese Mittheilung enthält die Fortsetzung meiner Versuche über die Diffusion in Wasser gelöster organischen und anorganischen Verbindungen. Sie wurden auf dieselbe Weise angestellt wie die in meiner vorigen Mittheilung enthaltene; nur benutzte ich hier kleinere Cylinder, um durch kürzere Dauer der Versuche die Furcht vor möglichen Temperaturänderungen zu verringern. Die Bürette, welche zum Füllen der Cylinder benutzt wurde, war so eingetheilt, dass 1 g Wasser durch 0.994 ccm der Bürette angewiesen wurden; nachstehende Tabelle enthält die Dimensionen der benutzten Cylinder, deren Werthe auf die in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Art bestimmt wurden:

Cylinder	Vol. in ccm	Vol. nach der Bürette	$\sqrt{h^2 + 4r^2}$ in cm	h in cm	h ²	r ²
1.	55.70	55.31	6.08	4.66	21.72	3.805
2.	51.70	51.34	6.00	4.70	22.09	3.501
3.	53.18	52.81	6.04	4.71	22.18	3.594
4.	48.69	48.35	5.85	4.53	20.52	3.421
5.	53.70	53.32	6.115	4.82	23.23	3.546
6.	49.29	48.94	5.86	4.53	20.52	3.464
7.	53.46	53.09	6.03	4.67	21.81	3.644
8.	50.90	50.54	5.94	4.60	21.16	3.522
11.	47.96	47.62	5.83	4.53	20.52	3.370

Chlornatrium.

Reines Kochsalz wurde aus dem gewöhnlichen Salze nach der Methode von Margueritte durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gesättigte Kochsalzlösung dargestellt und dies in Wasser gelöst. Die Concentration der Lösung wurde bestimmt durch Abdampfen eines bestimmten Volums der Lösung in einem Tiegel auf dem Wasserbade, Trocknen durch gelindes Glühen und Wägen. Die unter A und B mitgetheilten Versuche wurden zu gleicher Zeit angestellt und also sämmtlich während der ganzen Dauer der Versuche denselben Einflüssen ausgestellt.

A. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 5.45 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl . 58H ₂ O.		B. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 26.30 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl . 11H ₂ O.		C. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 3.22 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl . 99.4 H ₂ O.		
Cyl.	gefüllt mit	Inh. des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cyl. zurückgebliebener Theil	Temp.	Diff.-Const.
3.	35.2	15 ccm = 0.1635 g	5 T. 3 St.	0.6869	5 1/2°	0.749
4.	32.2	15 ccm = 0.1635 g	5 T. 2 5/6 St.	0.6586	5 1/2°	0.763
Cyl.	gefüllt mit	Inh. des Diff.-Cyl. zu 260 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cyl. zurückgebliebener Theil	Temp.	Diff.-Const.
6.	32.6	15 ccm = 0.3793 g	5 T. 2 2/3 St.	0.6757	5 1/2°	0.722
11.	31.7	15 ccm = 0.3793 g	5 T. 3 1/4 St.	0.6660	5 1/2°	0.742
Cyl.	gefüllt mit	Inh. des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cyl. zurückgebliebener Theil	Temp.	Diff.-Const.
5.	35.5	15 ccm = 0.0965 g	6 T. 1/6 St.	0.6393	7°	0.782
6.	32.6	15 ccm = 0.0965 g	6 T. 1/4 St.	0.6042	7°	0.769
7.	35.4	15 ccm = 0.0965 g	5 T. 23 5/6 St.	0.6279	7°	0.762
11.	31.7	15 ccm = 0.0965 g	5 T. 23 5/6 St.	0.6121	7°	0.753

D. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 3 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl. 106.7 H₂O. Die Concentration der Lösung wurde bestimmt durch Titiren mit einer Silbernitratlösung und chromsaurem Kalium als Indicator.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 125 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Cylinder	Diff.-Temp. Const.
2. 34.2	1 ccm = 1.019 ccm AgNO ₃ -Lösung.	1 ccm = 0.972 ccm AgNO ₃ -Lösung.	4 T. 22 St.	0.6973	14 mm	6° 0.750
4. 32.2	1 ccm = 1.019 ccm AgNO ₃ -Lösung.	1 ccm = 0.883 ccm AgNO ₃ -Lösung.	4 T. 22 1/4 St.	0.6728	12 mm	6° 0.757

E. 100 ccm Lösung enthielten 6.10 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl. 51.5 H₂O.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 125 verdünnt, enthielten	Inhalt des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Cylinder	Diff.-Temp. Const.
2. 34.2	25 ccm = 0.3052 g	25 ccm = 0.2633 g	6 T. —	0.6306	11 mm	5 1/2° 0.765
4. 32.2	25 ccm = 0.3052 g	25 ccm = 0.2409 g	6 T. 1/2 St.	0.6128	11 mm	5 1/2° 0.748

F. 100 ccm. Lösung enthielten 12.53 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl. 24.7 H₂O.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 125 verdünnt, enthielten	Inhalt des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Cylinder	Diff.-Temp. Const.
5. 35.5	20 ccm = 0.5014 g	20 ccm = 0.4998 g	5 T. 5 St.	0.7020	11 mm	5 1/2° 0.733
6. 32.6	20 ccm = 0.5014 g	20 ccm = 0.4417 g	5 T. 5 1/2 St.	0.6756	20 mm	5 1/2° 0.707
7. 35.4	20 ccm = 0.5014 g	20 ccm = 0.4850 g	5 T. 5 1/6 St.	0.6831	13 mm	5 1/2° 0.733
11. 31.7	20 ccm = 0.5014 g	20 ccm = 0.4233 g	5 T. 4 1/6 St.	0.6658	8 mm	5 1/2° 0.737

G. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 26.02 g NaCl, nahezu übereinstimmend mit NaCl · 11.1 H₂O.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 125 verdünnt, enthielten	Inhalt des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
2.	34.2	10 ccm = 0.5205 g	5 T. 23 ² / ₃ St.	0.6067	15 mm	8°	0.825
4.	32.2	10 ccm = 0.5205 g	5 T. —	0.5816	18 mm	8°	0.823

Natriumnitrat.

Das gebrauchte Salz war einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Quantität des in der Lösung enthaltenen Salzes wurde durch Eindampfen eines bestimmten Volums der Lösung auf dem Wasserbade, Trocknen in einem Luftbade und Wägen bestimmt. Die Versuche wurden zur selben Zeit angestellt.

A. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 10.35 g NaNO₃, nahezu übereinstimmend mit NaNO₃ · 43.6 H₂O.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 220 verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
4.	32.2	15 ccm = 0.1764 g	6 T. 3 St.	0.6694	8 mm	2 ¹ / ₂ °	0.615
6.	32.6	15 ccm = 0.1764 g	6 T. 2 ³ / ₄ St.	0.6677	10 mm	2 ¹ / ₂ °	0.620
11.	31.7	15 ccm = 0.1764 g	6 T. 2 ¹ / ₆ St.	0.6634	16 mm	2 ¹ / ₂ °	0.631

B. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 49.09 g NaNO₃ nahezu übereinstimmend mit NaNO₃ · 7.7 H₂O.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 1 L verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 1 L verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
2.	34.2	15 ccm = 0.1841 g	6 T. 2 ¹ / ₄ St.	0.7060	6 mm	2 ¹ / ₂ °	0.587
3.	35.2	15 ccm = 0.1841 g	6 T. 2 St.	0.7226	8 mm	2 ¹ / ₂ °	0.556
8.	33.7	15 ccm = 0.1841 g	6 T. 2 ¹ / ₂ St.	0.7104	13 mm	2 ¹ / ₂ °	0.553

Natriumhyposulfit.

Das Salz wurde aus Wasser einige Male unkrystallisirt und zwei Lösungen dargestellt, welche in 100 ccm resp. 5.6 und 26.88 g krystallisirtes Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ enthielten. Die Quantität des aufgelösten Salzes wurde mit Hilfe einer Jodium- und Stärkelösung bestimmt. Auch diese Versuche wurden gleichzeitig angestellt.

A. 100 ccm der gebrauchten Lösung enthielten 5.6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$, nahezu übereinstimmend mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq} \cdot 240 \text{ H}_2\text{O}$.

Cyl.	gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 200 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 200 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
1.	36.9	1 ccm = 0.661 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.5028 ccm J.-Lösung.	9 T. 21 $\frac{1}{4}$ St.	0.5154	10 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.636
6.	32.6	1 ccm = 0.661 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.4208 ccm J.-Lösung.	9 T. 21 St.	0.4882	13 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.647
7.	35.4	1 ccm = 0.661 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.511 ccm J.-Lösung.	9 T. 1 St.	0.5460	11 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.642
8.	33.7	1 ccm = 0.661 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.4909 ccm J.-Lösung.	9 T. 1 St.	0.5509	5 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.614

B. 100 ccm Lösung enthielten 26.88 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$, nahezu übereinstimmend mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq} \cdot 43.7 \text{ H}_2\text{O}$.

Cyl.	gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 1 L verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 1 L verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
3.	35.2	1 ccm = 0.6346 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.549 ccm J.-Lösung.	8 T. 23 $\frac{1}{2}$ St.	0.6144	14 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.539
4.	32.2	1 ccm = 0.6346 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.4795 ccm J.-Lösung.	9 T. 1 $\frac{1}{2}$ St.	0.5866	7 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.537
5.	35.5	1 ccm = 0.6346 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.5667 ccm J.-Lösung.	9 T. —	0.6289	10 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.539
11.	31.7	1 ccm = 0.6346 ccm J.-Lösung.	1 ccm = 0.464 ccm J.-Lösung.	9 T. —	0.5766	15 mm	10 $\frac{1}{2}$ °	0.556

Silbernitrat.

Reines Silbernitrat wurde in Wasser aufgelöst und so Lösungen von dreierlei Concentration dargestellt, welche in 100 ccm Lösung resp. 4.96, 35.97 und 68.58 g AgNO_3 enthielten. Die Quantität des aufgelösten Salzes wurde theils als Chlorsilber, theils durch Titriren mit Chlornatriumlösung und chromsaurem Kalium als Indicator bestimmt.

A. 100 ccm Lösung enthielten 4.96 g AgNO_3 , nahezu übereinstimmend mit $\text{AgNO}_3 \cdot 189\text{H}_2\text{O}$.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 125 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
1.	36.9 1 ccm = 0.668 ccm NaCl-Lösg.	1 ccm = 0.677 ccm NaCl-Lösg.	4 T. 3 St.	0.6866	13 mm	7 $\frac{1}{2}$ °	0.913
4.	32.2 1 ccm = 0.668 ccm NaCl-Lösg.	1 ccm = 0.580 ccm NaCl-Lösg.	4 T. 3 $\frac{1}{2}$ St.	0.6741	13 mm	7 $\frac{1}{2}$ °	0.895
8.	33.7 1 ccm = 0.668 ccm NaCl-Lösg.	1 ccm = 0.619 ccm NaCl-Lösg.	4 T. 2 $\frac{1}{2}$ St.	0.6874	15 mm	7 $\frac{1}{2}$ °	0.890

B. 100 ccm Lösung enthielten 35.97 g AgNO_3 , nahezu übereinstimmend mit $\text{AgNO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Cyl. gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 260 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 260 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe d. Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
2.	34.2 1 ccm = 1.132 ccm NaCl-Lösg.	1 ccm = 1.133 ccm NaCl-Lösg.	4 T. 6 $\frac{1}{2}$ St.	0.7316	14 mm	7 $\frac{1}{2}$ °	0.763
3.	35.2 1 ccm = 1.132 ccm NaCl-Lösg.	1 ccm = 1.156 ccm NaCl-Lösg.	4 T. 6 $\frac{1}{2}$ St.	0.7253	9 mm	7 $\frac{1}{2}$ °	0.785

C. 100 ccm Lösung enthielten 68.58 g AgNO_3 , nahezu übereinstimmend mit $\text{AgNO}_3 \cdot 11.8\text{H}_2\text{O}$.

Cyl. gefüllt mit	28 ccm Lösung zu 1 L verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 1 L verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
5.	35.5 15 ccm = 0.2171 g AgCl	15 ccm = 0.2432 g AgCl	4 T. $7\frac{1}{3}$ St.	0.7889	9 mm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.631
7.	35.4 15 ccm = 0.2171 g AgCl	15 ccm = 0.2339 g AgCl	4 T. $7\frac{1}{2}$ St.	0.7609	13 mm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.666

Harnstoff.

Nachdem der Harnstoff aus Alkohol umkrystallisirt war, wurde eine Lösung in Wasser dargestellt, welche in 100 ccm 3.3 g CON_2H_4 enthielt. Die Quantität des in der Lösung enthaltenen Harnstoffs wurde durch Eindampfen eines bestimmten Volums der Lösung auf dem Wasserbade und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100° bestimmt.

Cyl. gefüllt mit	26 ccm Lösung zu 220 verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cyl. zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cyl.	Temp.	Diff.-Const.
4.	32.2 15.05 ccm = 0.0592 g	15 ccm = 0.0519 g	4 T. $\frac{1}{4}$ St.	0.7103	6 mm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.816
6.	32.6 15.05 ccm = 0.0592 g	15 ccm = 0.0528 g	4 T. —	0.7137	8 ccm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.809
8.	33.7 15.05 ccm = 0.0592 g	15 ccm = 0.0550 g	4 T. $\frac{1}{4}$ St.	0.7192	6 mm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.815
11.	31.7 15.05 ccm = 0.0592 g	15.5 ccm = 0.0535 g	4 T. —	0.7197	8 mm	$7\frac{1}{2}^\circ$	0.791

Weinsäure und Traubensäure.

Beide Säuren werden aus Wasser umkrystallisirt und in Wasser gelöst; die Lösungen enthielten ungefähr 5 pCt. Säure. Die gelöste Säure wurde quantitativ durch Titriren mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Die unter A und B mitgetheilten Versuche fanden gleichzeitig statt.

A. Weinsäure.

Cyl.	gefüllt mit	24.95 ccm Lösung zu 220 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
6.	32.6	1 ccm = 0.617 ccm NaOH	1 ccm = 0.705 ccm NaOH	4 T. 4 $\frac{5}{6}$ St.	0.8745	8 mm	5°	0.367
8.	33.7	1 ccm = 0.617 ccm NaOH	1 ccm = 0.727 ccm NaOH	4 T. 5 $\frac{1}{2}$ St.	0.8723	10 mm	5°	0.381

B. Traubensäure.

Cyl.	gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 200 verdünnt, war	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, war	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
4.	32.2	1 ccm = 0.612 ccm NaOH	1 ccm = 0.619 ccm NaOH	4 T. 5 $\frac{2}{3}$ St.	0.8638	13 mm	5°	0.388
11.	31.7	1 ccm = 0.650 ccm NaOH ¹⁾	1 ccm = 0.713 ccm NaOH	4 T. 5 St.	0.8651	10 mm	5°	0.388

¹⁾ War verdünnt auf 220 ccm.

Sulfobenzoösaures Natrium.

Das Salz war aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Concentration war 5.16 g in 100 ccm Lösung. Die Quantität des aufgelösten Salzes wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100° bestimmt.

Cyl.	gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 220 verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
1.	36.9	15 ccm = 0.0879 g	15 ccm = 0.0739 g	8 T. 4 $\frac{1}{4}$ St.	0.5696	9 mm	14 $\frac{1}{2}$ °	0.661
5.	35.5	15 ccm = 0.0879 g	15 ccm = 0.0714 g	8 T. 4 $\frac{2}{3}$ St.	0.5720	11 mm	14 $\frac{1}{2}$ °	0.701
6.	32.6	15 ccm = 0.0879 g	15 ccm = 0.0636 g	7 T. 22 $\frac{2}{3}$ St.	0.5549	15 mm	14 $\frac{1}{2}$ °	0.670
11.	31.7	15 ccm = 0.0879 g	15 ccm = 0.0624 g	7 T. 23 $\frac{1}{3}$ St.	0.5598	10 $\frac{1}{2}$ mm	14 $\frac{1}{2}$ °	0.659

Ameisensaures Natrium.

Die Quantität des in der Lösung enthaltenen Salzes wurde durch Eindampfen von einem bestimmten Volum der Lösung mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade, Trocknen und Wägen bestimmt.

A. 100 ccm Lösung enthielten 2.47 g HCOOH.

Cyl.	gefüllt mit	30 ccm Lösung zu 125 verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 125 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
4.	32.2	15 ccm = 0.0765 g NaCl	15 ccm = 0.0436 g NaCl	8 T. 11 $\frac{1}{2}$ St.	0.5310	6 mm	8°	0.708
11.	31.7	15 ccm = 0.0765 g NaCl	15 ccm = 0.0445 g NaCl	8 T. 9 $\frac{1}{2}$ St.	0.5505	18 mm	8°	0.673

B. 100 ccm Lösung enthielten 5.56 g HCOONa.

Cyl.	gefüllt mit	25 ccm Lösung zu 220 verdünnt, enthielten	Inh. des Diff.-Cyl. zu 220 verdünnt, enthielten	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.
2.	34.2	15 ccm = 0.0816 g NaCl	15 ccm = 0.0671 g NaCl	6 T. 23 1/2 St.	0.6011	15 mm	9 1/2°	0.719
4.	32.2	15 ccm = 0.0816 g NaCl	15 ccm = 0.0605 g NaCl	6 T. 23 1/6 St.	0.5756	16 mm	9 1/2°	0.721
7.	35.4	15 ccm = 0.0816 g NaCl	15 ccm = 0.0725 g NaCl	6 T. 4 3/12 St.	0.6275	20 mm	9 1/2°	0.740

Salzsäure.

Die Diffusionsconstante von Salzsäure wurde bei 0° bestimmt und durch Anwendung von 2 Lösungen von verschiedenem Gehalt der Einfluss der Concentration untersucht. Die Apparate wurden für den Versuch bei 0° in grössere mit Schnee gefüllten Gefässe gestellt. Um dem Wasser und der Salzsäure die Temperatur 0° zu ertheilen, wurden beide 24 Stunden vor dem Versuch in schmelzenden Schnee gesetzt. Die Cylinder wurden, nachdem der Apparat gefüllt war, mit einer Glasplatte verschlossen und auf dieser ein mit Schnee gefülltes Becherglas gesetzt, damit der Apparat von allen Seiten von Schnee umgeben war. Um die Diffusionscylinder zu füllen, wurde eine Bürette gebraucht, welche unten mit einem Pfropfen verschlossen war, worin ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von einem Glashahn in der Mitte versehen; die eine Hälfte war rechtwinklig nach oben, die andere nach unten gebogen und diese zu einer Capillare ausgezogen. Diese wurde, nachdem der Apparat und die Diffusionscylinder mit reinem Wasser ganz gefüllt waren, vorsichtig gegen den Boden des Cylinders gedrückt und dann aus der Bürette soviel Salzsäure langsam zugegeben als zur Füllung der Cylinder um 2/3 nothwendig war. Die Säure wurde in der Lösung mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator titirt. Die unter A und B mitgetheilten Versuche wurden zu derselben Zeit angestellt.

A. 100 ccm Lösung enthielten 4.55 g Salzsäure, nahezu übereinstimmend mit HCl. 44H ₂ O.									
Cyl.	gefüllt mit	30 ccm Lösung zu 200 verdünnt, waren	Inh. des Diff.-Cyl. zu 200 verdünnt, waren	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.	
2.	34.2	50 ccm = 27.10 ccm KOH	50 ccm = 19.4 ccm KOH	2 T. 21 St.	0.6279	11 mm	3 1/2°	1.610	
7.	35.4	50 ccm = 27.10 ccm KOH	50 ccm = 19.9 ccm KOH	2 T. 21 1/6 St.	0.6223	12 mm	3 1/2°	1.613	
11.	31.7	50 ccm = 27.10 ccm KOH	50 ccm = 17.15 ccm KOH	2 T. 20 1/2 St.	0.5989	12 mm	3 1/2°	1.644	
B. 100 ccm Lösung enthielten 22.7 g Salzsäure nahezu übereinstimmend mit HCl. 8H ₂ O.									
Cyl.	gefüllt mit	30 ccm Lösung zu 1 Liter verdünnt, waren	Inh. des Diff.-Cyl. zu 1 Liter verdünnt, waren	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.	
5.	35.5	50 ccm = 17.6 ccm KOH	50 ccm = 11.45 ccm KOH	2 T. 23 1/4 St.	0.5498	14 mm	3 1/2°	2.061	
6.	32.6	50 ccm = 17.6 ccm KOH	50 ccm = 9.9 ccm KOH	2 T. 23 St.	0.5176	10 mm	3 1/2°	1.997	
8.	33.7	50 ccm = 17.6 ccm KOH	50 ccm = 10.55 ccm KOH	2 T. 23 1/6 St.	0.5336	13 mm	3 1/2°	1.966	
C. 100 ccm der gebrauchten Salzsäure enthielten 13.57 g Salzsäure, nahezu übereinstimmend mit HCl. 14H ₂ O.									
Cyl.	gefüllt mit	30 ccm zu 200 verdünnt, waren	Inh. des Diff. zu 200 verdünnt, waren	Dauer der Diff.	Im Diff.-Cylinder zurückgebliebener Theil	Höhe des Wassers über dem Diff.-Cylinder	Temp.	Diff.-Const.	
4.	32.2	50 ccm = 27.95 ccm KOH	50 ccm = 21.15 ccm KOH	1 T. 22 2/3 St.	0.7050	9 mm	0°	1.716	
6.	32.6	50 ccm = 27.95 ccm KOH	50 ccm = 21.85 ccm KOH	1 T. 22 7/12 St.	0.7194	6 mm	0°	1.633	

Die mitgetheilten Versuche wurden angestellt mit dem Zweck, für einige Verbindungen den Einfluss der Concentration zu bestimmen. Graham ¹⁾ hat dies für eine Menge von Verbindungen schon im Jahre 1850 gethan, indem er verschiedene gläserne Fläschchen alle unter einander gleich bis zum Halse mit der Salzlösung, welche auf ihr Diffusionsvermögen untersucht werden sollte, füllte, das Fläschchen in ein grösseres Glas stellte und vorsichtig Fläschchen und Glas mit Wasser füllte, bis dies ungefähr 1 inch über das Fläschchen stand; nach derselben Zeit wurde die Quantität des in dem Fläschchen noch enthaltenen Salzes bestimmt. Offenbar müssen die Quantitäten diffundirten Salzes proportional sein den Concentrationen der Lösungen, falls die Diffusionscoefficienten von der Concentration unabhängig sind. Seine Versuche beziehen sich auf verdünnte Lösungen von 1—8 pCt., d. h. auf Lösungen, welche 1.2.4.8 Gewichtstheile Salz in demselben Volum der Lösung enthalten. Die von ihm erhaltenen Resultate habe ich in folgender Tabelle zusammengefasst:

Concentration d. Lösung	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	H ₂ SO ₃	NH ₃	Ba(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	BaCl ₂	SrCl ₂	CaCl ₂	AgNO ₃	NaNO ₃	NaCl	KCl
1	0.97	0.95	1.03	—	0.954	1.029	1.026	1.021	1.047	1.045	1.032	—	—	1.023	1.005
2	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
4	4.05	3.90	4.01	3.83	3.891	4.117	3.936	3.872	3.97	4.041	4.01	3.87	3.82	4.036	3.895
8	9.00	7.86	8.16	7.26	7.827	8.605	7.247	7.334	7.608	7.626	8.021	7.62	7.73	7.832	8.054

¹⁾ Philosoph. Transact. 1850, p. 805.

Concentration	Mg SO ₄	Zn SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	K HCO ₃	NH ₄ HCO ₃	NaHCO ₃
1	1.144	1.091	1.074	1.029	1.013	1.059
2	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
4	3.671	3.784	3.78	3.806	3.959	3.869
8	6.701	6.916	6.572	7.408	7.346	7.590
8	1	1	—	—	—	—
16	1.759	8.878	—	—	—	—
24	2.340	2.560	—	—	—	—

Mit Bezug auf den Einfluss der Concentration fand Schu hmeister¹⁾ folgende Zahlen:

Concentration	K Cl	K Br	K J	Na Cl	Na J	Li Br
0.1	1.10	1.13	1.12	0.84	—	—
0.15	—	—	—	—	0.8	—
0.2	—	—	—	—	—	0.8
0.3	1.27	1.24	1.25	0.92	0.9	—
0.38	—	—	—	—	—	0.9
0.9	—	—	1.45	—	—	—

Weber²⁾ fand für Zinksulfat:

für die Concentration 21.4 g Zn SO₄ in 100 cc Lösung

$k = 0.2403$ bei der Temperatur 17.9°

für die Concentration 31.8 g Zn SO₄ in 100 cc Lösung

$k = 0.2289$ bei der Temperatur 18°.

Die von mir erhaltenen Zahlen habe ich in folgender Tabelle zusammengefasst:

Temperatur.	3 ¹ / ₂	5 ¹ / ₂	2 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	10 ¹ / ₃
Quantität Salz in 100 ccm Lösung	HCl	NaCl	NaNO ₃	AgNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃
4.55	1.622	—	—	—	—
4.96	—	—	—	0.899	—
5.45	—	0.756	—	—	—
5.6	—	—	—	—	0.630
6.1	—	0.756	—	—	—
10.35	—	—	0.622	—	—
12.53	—	0.727	—	—	—
22.7	2.008	—	—	—	—
26.3	—	0.732	—	—	—
26.88	—	—	—	—	0.543
35.97	—	—	—	0.774	—
49.09	—	—	0.565	—	—
68.58	—	—	—	0.649	—

¹⁾ Wien. Akad. Berichte, Bd. 79, 603.

²⁾ Wiedemann's Annalen, Bd. 7, 550.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den von Graham und Schuhmeister erhaltenen führt zu den folgenden Schlüssen:

Für die Salzsäure finde ich eine bestimmt starke Zunahme von k mit der Concentration der Lösung, so wie auch Graham dies für Lösungen von 1—8 pCt. beobachtete; dies stimmt auch mit meinen vorigen Versuchen überein.

Cylinder O	1 ccn Säure = 5.30 ccn KOH	Temp. $8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.45$
» H	1 » » = 2.11 » »	» $8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.16$
» F	1 » » = 2.11 » »	» $8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.03$
» G	1 » » = 2.11 » »	» $8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.07$

Mittel aus den 3 letzten Versuchen $k = 2.08$.

Alle mit Bezug auf die Concentration für Salzsäure erhaltene Resultate sind also:

Cylinder	Salzsäurelösung ungefähr	Temp.	
O	HCl 7,5 H ₂ O	$8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.45$
H, F, G	HCl 22 H ₂ O	$8\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.08$
5, 6, 8 (B)	HCl 8 H ₂ O	$3\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 2.008$
2, 7, 11 (A)	HCl 44 H ₂ O	$3\frac{1}{2}^{\circ}$	$k = 1.622$
6 (C)	HCl 14 H ₂ O	0°	$k = 1.633$
	HCl 22 H ₂ O	0°	$k = 1.35$ (berechnet).

Die Säure in Cylinder O enthielt also eine 2.51 mal concentrirtere Säure als die in Cylinder H, F und G; es erklärt dies den früher beobachteten grossen Unterschied zwischen den aus diesen gleichzeitig angestellten Versuchen abgeleiteten Werthen für k . Ebenso finde ich jetzt bei 0° einen höheren Werth für k , als ich in meiner vorigen Abhandlung berechnete, aus $k_0 = 2.07$ und $k_{15.5} = 2.57$, welche für eine Lösung von geringerer Concentration galten.

Für Kochsalz ist der Einfluss der Concentration auf die Diffusionsgeschwindigkeit in meinen Versuchen höchst gering, ebenso wie auch die von Graham auf eine nur schwache Aenderung hindeuten. Schuhmeister aber zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass mit steigender Concentration auch der Werth für k steigt. Für KCl fand Graham bei einer 2- und 4procentigen Lösung eine schwache Abnahme, bei 2- und 8procentiger Lösung eine schwache Zunahme; ebensowenig wie bei meinen Versuchen mit NaCl finden wir also bei Graham die von Schuhmeister auch für KCl gefundene Steigerung von k mit einer Zunahme in Concentration wieder. Bei Natriumnitrat und stärker bei Silbernitrat und Natriumhyposulfit ist der Einfluss der Concentration grösser. Eine grössere Concentration hat in meinen Versuchen bei allen einen kleineren Werth für die Diffusionsconstante zur Folge, ebenso wie auch Graham dies constatirte. Dieser theilt mit, dass für Salzsäure und Salpetersäure die

Quantitäten, welche aus einer 1- und 2procentigen Lösung diffundiren, in derselben Zeit und bei derselben Temperatur ziemlich gut übereinstimmen, aber nicht mehr bei einer 4- und 8procentigen Lösung beider Säuren; in diesen Lösungen diffundirt die Salzsäure rascher. Bei einer Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeiten von CaCl_2 - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen fand er ebenso wie für die Säuren bei concentrirteren Lösungen die Quantität des diffundirten Nitrats immer geringer, während das Chlorür das Diffusionsvermögen von verdünnteren Lösungen behielt. Ebenso zeigt seine Tabelle für die Nitrate von Ca. Ba. Ag. Na eine bestimmte Abnahme von k mit grösserer Concentration an. Graham findet ebenso wie Weber auch für das Zinksulfat ein analoges Verhalten. Die einzige Substanz, wofür bis jetzt mit einer Steigerung der Concentration eine Zunahme von k endgültig erwiesen ist, scheint mir also die Salzsäure zu sein und vielleicht (nach Graham's Versuchen) ebenso die Schwefelsäure; bei den übrigen untersuchten Salzen ist entweder, wie für NaCl und vielleicht auch andere Chlorüre, die Verminderung von k mit steigender Concentration gering oder, wie für die Nitrate, viel stärker.

Die Aenderungen, welche in den Werthen von k , für dieselbe Substanz aus Lösungen von verschiedener Concentration bestimmt, gefunden sind, sind wahrscheinlich in molekularen Wirkungen zu suchen, welche bei der Lösung von festen Körpern und bei der Verdünnung dieser Lösungen eintreten und welche darin bestehen, dass durch eine weiter fortgesetzte Verdünnung die Molekülaggregate sich immer weiter zersetzen und in kleinere Gruppen von Molekülen zerfallen. Ausführlich soll deshalb an einigen Verbindungen der Einfluss der Concentration näher untersucht werden.

Veendam, April 1883.

353. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Activirung des Sauerstoffs durch freiwerdenden Wasserstoff und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und salpetriger Säure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

In einer Mittheilung (diese Berichte XVI, 118) habe ich, um möglichst kurz und bestimmt die Unhaltbarkeit der von M. Traube aufgestellten Hypothese über die Wirkung von Palladiumwasserstoff auf den indifferenten Sauerstoff der atmosphärischen Luft nachzuweisen, 4 Reaktionen zusammengestellt, durch welche man sich überzeugen kann, dass die Oxydationen, welche aus Palladium austretender Wasserstoff in Berührung mit Sauerstoff auszuführen vermag, andere und

zwar energischere sind als diejenigen, welche durch Wasserstoffhyperoxyd geschehen, dass also die von Traube bestrittene Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff im status nascendi gar nicht geleugnet werden kann.

In einer umfangreichen Entgegnung in diesen Berichten XVI, 1201 bis 1208, sucht Hr. Traube seine Hypothese zu retten, aber nicht durch neue Versuchsergebnisse, sondern durch allerlei Anklagen, welche er gegen mich richtet, von denen aber auch nicht eine zutreffend ist. Die Reaktionen, welche ich als entscheidend hervorgehoben habe, sind von ihm nur theilweise einer kurzen und nicht geeigneten Prüfung unterworfen, meine Mittheilung selbst ist nur flüchtig gelesen und deshalb sind Missverständnisse nicht vermieden. So wird von ihm angegeben, dass ich durch Einwirkung von Rhodiumwasserstoff auf atmosphärische Luft und Ammoniak salpetrige Säure nicht erhalten habe, obwohl von mir ausdrücklich erwähnt ist, dass Rhodiumwasserstoff mit Sauerstoff dieselben Oxydationen ausführe wie Palladiumwasserstoff; meine Angabe über die spaltende Wirkung von Rhodiummohr auf Ameisensäure scheint hier verwechselt zu sein. Ein ähnliches Missverständniss kann auch nur der wiederholten Behauptung Traube's, dass ich von Wasserstoffentwicklung in lebenden Geweben gesprochen habe, zu Grunde liegen. Zu welchen Schlüssen Traube's Versuche mit Muskeln berechtigen, werde ich an einem anderen Orte zu besprechen bald Gelegenheit haben; für die hier vorliegenden Fragen sind diese Versuche ganz bedeutungslos.

Hinsichtlich der erwähnten 4 Reaktionen beanstandet Traube die sehr empfindliche erste (mit Jodkaliumamylumlösung) mehr als sie verdient. Grosse Vorsicht verlangt sie bekanntlich. Ueber die sehr charakteristische Wirkung von Palladiumwasserstoff auf Blutfarbstoff gegenüber der des Wasserstoffhyperoxyds schweigt er ganz. Die Einwirkung von Palladiumwasserstoff und Sauerstoff auf Indigosulfosäure ist nur $\frac{1}{4}$ Stunde lang, die auf Ammoniak nur während einer Stunde geprüft und in beiden Versuchen so unverhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen für ein kleines Palladiumblech verwendet, dass auch bei längerer Versuchsdauer der Nachweis der Oxydation von Indigosulfosäure ebenso von Ammoniak ein mindestens viel schwieriger sein musste als bei Anwendung des hundertsten Theiles dieser Flüssigkeitsquantitäten.

Dass Traube sich von der Unhaltbarkeit seiner Einwendungen gegen meine Angaben nicht überzeugt, auch die Abhängigkeit der Wirkung des Palladiumwasserstoffs von der Menge des allmählich freiwerdenden Wasserstoffs nicht erkannt hat, ist lediglich durch die mangelhafte Ausführung dieser Versuche veranlasst.

Durchaus mit Unrecht wird mir vorgeworfen, Graham in unrichtiger Weise als Gewährsmann citirt zu haben. Graham schildert

in mehreren Versuchen¹⁾, dass bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aus damit beladenem Palladium allmählich entweicht. Er überzeugte sich, dass Palladium sein fast 1000faches Volumen Wasserstoff aufzunehmen vermag; in einem Falle fand er das 333fache Volumen Monate lang im Palladium im Vacuum zurückgehalten, hier war also der Gehalt weit von der Sättigung entfernt. Meine Versuchsergebnisse weichen von den Angaben Graham's nicht ab, wie ich auch früher²⁾ bereits sie geschildert habe.

Hr. Traube klagt ferner darüber, dass ich seine Versuche nicht genügend beachtet und einige getadelt habe, ohne anzugeben, was an ihnen mangelhaft sei. Er wirft mir sogar vor, »heftig polemische Behauptungen« gegen ihn gerichtet zu haben. Wer meine letzte Mittheilung, die einzige knapp gehaltene Vertheidigung gegen eine ganze Reihe theils umfangreicher Abhandlungen von Hrn. Traube voll von Angriffen gegen mich liest, wird, glaube ich, von der Anklage der Polemik mich freisprechen müssen. Allerdings gefällt es Hrn. Traube, es so darzustellen, als habe ich ihn angegriffen, während thatsächlich ich mich schon zum zweiten Male gegen ungenügend motivirte und von mir nicht hervorgerufene Angriffe von ihm³⁾ zu vertheidigen habe. Seine Versuche habe ich getadelt und geglaubt, dass die Bezeichnung einiger derselben zur Charakterisirung genügen würde, weil beim Lesen der Beschreibung die Mängel sofort auffallen. Im ersten derselben soll Lösung von Indigosulfosäure mit Luft, Zink und Schwefelsäure geschüttelt sein; die dann abgegossene Lösung bläut sich beim Stehen an der Luft. Ich sehe hierin den Beweis, dass gar kein Sauerstoff in der Lösung war, als sie sich entfärbte. Im Versuche II auf Seite 2431 werden Palladiumbleche mit und ohne Wasserstoff in Lösungen von Jodkaliumkleister und etwa vorhandenem Wasserstoffhyperoxyd gebracht, dann in ganz damit gefüllten Flaschen behufs Abhaltung der Luft verschlossen. Die Lösungen mussten meiner Ansicht nach Sauerstoff absorbirt enthalten, ansserdem wird bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium auch als Blech unter Bildung von indifferentem Sauerstoff zersetzt. Ist es nun Polemik, dass ich es für überflüssig gehalten habe, diese sofort erkennbaren Mängel näher zu schildern?

Da nun Traube bei seinen Angaben beharrt und es nach der Darstellung, welche er in seiner letzten Mittheilung giebt, scheinen kann, als habe dieselbe vielleicht nach der einen oder anderen Seite

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplbd. V, S. 54, No. 3 und S. 56, No. 6; ferner VI, S. 291.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. II, S. 21 und 22.

³⁾ Vergl. diese Berichte X, 510 und 1984; beantwortet von mir diese Berichte X, 693; XI, 62.

hin eine Berechtigung, so halte ich es für zweckmässig, im Folgenden eine nähere Beschreibung einiger älterer und neuerer Versuche und deren Resultate zu geben, welche über die Bildung und Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds und über die Bildung der salpetrigen Säure Aufschlüsse geben und weiterhin beweisen, dass der Wasserstoff im status nascendi ebenso wie andere sich leicht selbstoxydierende Stoffe den indifferenten Sauerstoff zu activen Sauerstoff umwandelt.

Ueber das Wasserstoffhyperoxyd.

Wie längst bekannt, wird Wasserstoffhyperoxyd durch Platin, Palladium, Rhodium zu indifferentem Sauerstoff und Wasser zersetzt und zwar langsam durch diese Metalle als Blech, schnell bei feiner Vertheilung als Mohr. Von gleichen Portionen einer Lösung in Wasser, welche nach der Titrirung mit Permanganat 0.4786 g H_2O_2 im Liter enthielt, wurde die eine mit Rhodiummohr, die andere mit Platinblech 24 Stunden unter Glasverschluss stehen gelassen, dann mit Permanganat titirt. Die erstere enthielt nur noch 1.407 mg H_2O_2 , die andere 0.2464 g im Liter; der Gehalt der übrigen H_2O_2 -Lösung erwies sich zu gleicher Zeit unverändert. Dieselbe Zerlegung erfolgt auch, wenn die Metalle mit Wasserstoff beladen sind. Je concentrirter die H_2O_2 -Lösung ist, desto heftiger beginnt die Zerlegung beim Einbringen der Metalle, mässigt sich allmählich und wird selbst am Rhodiummohr schliesslich kaum bemerkbar, wenn man durch Reaktionen, z. B. Chromsäure und Aether, in der Lösung noch H_2O_2 nachzuweisen im Stande ist. In einem Versuche mit ausgeglühtem Rhodiummohr hörte bei 21° die erkennbare Gasentwicklung auf, als der Gehalt der Flüssigkeit ungefähr 20 mg H_2O_2 im Liter betrug.

Wenn man unter möglichst günstigen Verhältnissen mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech mit etwas Wasser und atmosphärischer Luft schüttelt, so erreicht der Gehalt des Wassers am Wasserstoffhyperoxyd diese Höhe nicht. Mochte die Einwirkung wenige Minuten oder $\frac{1}{4}$ Stunde, $\frac{1}{2}$ Stunde oder mehrere Stunden gedauert haben, der Gehalt stieg gewöhnlich nicht höher als 2 mg H_2O_2 im Liter; das Höchste, was einmal durch Reaktionsvergleichung nicht durch Permanganat gefunden wurde, war 6 mg im Liter. Da nun solche schwache Lösungen von H_2O_2 die Blaufärbung des Aethers durch Ueberchromsäure bei der Prüfung mit Chromsäure nur undeutlich gaben, durch Platinmohr keine Entwicklung von Sauerstoffbläschen erfolgt, so habe ich von vornherein Bedenken getragen, lediglich gestützt auf die Reaktion gegen Indigosulfosäure und Eisenvitriol eine Bildung von H_2O_2 durch Palladiumwasserstoff mit voller Entschiedenheit zu behaupten. Aus den beschriebenen Bestimmungen und Reaktionen ergibt sich, dass es sich unter diesen Verhältnissen nicht, wie Traube mehrmals

angiebt, um eine reichliche H_2O_2 -Bildung handelt, sondern nur um Spuren. In meinen Angaben über die Bildung von Nitrit aus Stickstoff und Sauerstoff mittelst Wasserstoff im status nascendi glaubt Traube einen Beweis zu finden, dass ich gar nicht auf H_2O_2 untersucht habe und dieser vermeintliche Befund hat ihm so wichtig geschienen, dass er ihn durch gesperrte Schrift auszeichnet. Hätte er den Versuch selbst und mit Vorsicht ausgeführt, würde er wohl unterlassen haben, dies überhaupt zu schreiben, denn seine vorgefasste Meinung ist ebenso unrichtig wie seine Angaben über die Eigenschaften und die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds.

Bei Anwesenheit von Stoffen, welche durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt werden, kann dasselbe, wie begreiflich, nicht entstehen oder muss nach seiner Entstehung alsbald zersetzt werden. So ist bekannt, dass Eisenvitriol von H_2O_2 schnell oxydirt wird; Wasserstoff im status nascendi verhält sich nicht wesentlich anders. Wird H_2O_2 aber unter Oxydation von Eisenoxysulfat oder Wasserstoff zersetzt, so tritt zugleich kräftige Oxydation vorhandener oxydabler Stoffe ein. Es ist dies längst bekannt vom H_2O_2 und Eisenvitriol gegen Indigosulfosäure. Mischt man käufliches Wasserstoffhyperoxyd mit Lösung von Indigosulfosäure, streut etwas Zinkstaub in die Lösung, fügt von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und schüttelt öfters um, indem man zugleich darauf achtet, dass stets noch etwas Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, so tritt zwar langsam aber allmählich sehr ausgiebige Oxydation der Indigosulfosäure ein, während diese Oxydation durch H_2O_2 allein auch bei mehrtägigem Stehen nicht erfolgt. Ebenso wirkt Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff freiwerdend, nur wird bei diesem Versuche das H_2O_2 auch theilweise durch das Palladium unter Bildung von indifferentem Sauerstoff zerlegt, so dass sich kaum bestimmen lässt, in wie weit der letztere oder das Wasserstoffhyperoxyd zur Oxydation herangezogen wird. Bei passender Versuchsanordnung (deren Beschreibung hier zu weit führen würde) lässt sich auch durch Elektrolyse in einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Lösung mit dem an der Platinelektrode sich entwickelnden Wasserstoff Indigosulfosäure kräftig oxydiren.

Ausgeglühtes Platin- oder Palladiumblech übt auf das Verhalten von H_2O_2 zu Indigosulfosäure, wie ich früher schon beschrieben habe, auch bei mehrtägiger Einwirkung keinen Einfluss und die Geschwindigkeit der Oxydation ist nicht abhängig vom Gehalte der Lösung an H_2O_2 , sondern von der Quantität des freiwerdenden Wasserstoffs.

Ueber die Bildung von salpetriger Säure.

Viel complicirter als gegen Indigosulfosäure ist das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen Ammoniak. Man kann zwar ziemlich

starke Lösungen von H_2O_2 mit einigen Tropfen Ammoniak oder Lösung von Ammoniumcarbonat mit oder ohne Zusatz von Aetznatronlauge oder Natriumcarbonat 24 Stunden stehen lassen, ohne dass Bildung von Nitrit erfolgt, aber beim längeren Stehen selbst mit geringen Mengen vom Hydroperoxyd bildet sich salpetrige Säure. Die letztere entsteht auch, wenn eine verdünnte Lösung von H_2O_2 mit ein wenig Natriumcarbonat und Ammoniak unter einer Glasglocke über concentrirter reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird.

Sehr schnell bildet H_2O_2 auch in sehr verdünnter Lösung Nitrit, wenn die Lösung mit wenigen Tropfen Aetzammoniak und ein wenig Natronlauge oder Natriumcarbonat in einer Retorte siedend auf sehr kleines Volumen abgedampft wird. Diese Nitritbildung aus Ammoniak und H_2O_2 kann als Vorlesungsversuch benutzt werden, da sie schnell ausführbar ist und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in der farblosen Flüssigkeit die salpetrige Säure mit den bekannten Reagentien sehr schön nachgewiesen werden kann.

Enthält eine Lösung nur geringe Spuren von H_2O_2 , so können die Reaktionen auf salpetrige Säure mit Sulfanilsäure und Naphtylamin sowie mit Phenylendiamin ohne Störung vorgenommen werden, aber schon bei weniger als 0.01 pCt. H_2O_2 gehalt werden diese Reagentien zersetzt; Phenylendiamin färbt sich zunächst schwach braun, allmählich immer dunkler werdend, Sulfanilsäure und schwefelsaures Naphtylamin geben keine Purpurfärbung, sondern Niederschlag und allmählich Braunfärbung.

Stellt man in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhydroperoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak ein ausgeglühtes Palladium- oder Platinblech, so ist nach 24 Stunden eine geringe Spur von Nitrit nachweisbar in der Lösung, während die nicht mit dem Metalle in Berührung gebrachte Flüssigkeit noch kein Nitrit enthält. Die gleiche Nitritbildung erhält man in wenigen Stunden durch ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech; nach 24 Stunden ist sie wohl 10 Mal so stark als ohne Wasserstoff. So wie Palladiumwasserstoff wirken auch kleine Quantitäten Zinkstaub in die Lösung gebracht und öfters durch Umschütteln aufgerührt. Der Gehalt der Mischung an H_2O_2 ist bei diesen Reaktionen ohne wesentlichen Belang; dasselbe wird zur Oxydation erst befähigt durch Einwirkung des Wasserstoffs im *status nascendi*.

Die Nitritbildung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt stets nur langsam. Wird aus Palladiumblech, frisch mit Wasserstoff beladen, letzterer zunächst unter Schäumen frei, oder wird auf Zink starkes Ammoniak gebracht, so bildet sich nicht nachweisbar salpetrige Säure, ebensowenig bei Zusatz von Eisensulfat zu einer Mischung von Wasserstoffhydroperoxyd und Ammoniak. Eisenoxydhydrat und Zink oxydiren

sich viel leichter als Ammoniak, sie reduciren auch Nitrit zu Ammoniak, ebenso geschieht dies durch Palladiumwasserstoff bei Abwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd.

Gefälltes Schwefeleisen mit Wasser, Ammoniak und Luft geschüttelt, giebt allein Schwefel, Eisenoxydhydrat und etwas unterschwefligsaures Salz. Es entsteht hierbei keine Spur von Nitrit.

Ich habe früher¹⁾ eines Versuches Erwähnung gethan, in dem sich Bildung von salpetriger Säure durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Wasser, Stickstoff und Sauerstoff ergeben hatte. Dieser Versuch ist später von mir unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Cautelen zur sicheren Vermeidung des Zutritts von Ammoniak und salpetriger Säure mehrmals wiederholt. Alle bei dem Versuche benutzten Glasapparate und Kautschukschläuche waren unmittelbar vor Beginn des Versuchs ebenso wie die mit Wasserstoff beladenen Palladiumbleche mit Wasser gereinigt, welches mit etwas reiner Schwefelsäure, dann nochmals mit ein wenig reiner Natronlauge destillirt war. Die durch den Apparat gesogene Luft ging durch mehrere Flaschen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure, darauf durch mehrere Waschflaschen mit Natronlauge, dann durch eine Waschflasche mit reinem Wasser. Aus dem Glasapparat, in welchem sich die nassen Bleche von 91 Quadratcentimeter Oberfläche und 13.2 g Gewicht befanden, ging die Luft durch eine Waschflasche mit etwas reinem Wasser, dann durch Natronlauge, zuletzt durch Schwefelsäure. Die Bleche wurden 3 Tage im Apparate gelassen und täglich nur alle zwei bis drei Stunden eine kleine neue Portion Luft mit einer kleinen Wasserluftpumpe hindurchgesaugt. Bei Beendigung jedes Versuchs wurden die Bleche und das Innere des Glasapparates mit ein paar Cubikcentimeter reinen Wassers abgewaschen, 2 bis 3 Tropfen reiner Natronlauge hinzugefügt und in tubulirter Retorte die Mischung auf sehr kleines Volumen siedend eingedampft. Nach dem Erkalten mit reiner verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 1) mit Jodkaliumkleister, 2) mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem Naphtylamin, 3) mit Phenyldiamin, 4) mit Indigosulfosäure, 5) mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. In derselben Weise geschah die Prüfung des Wassers in der Waschflasche, in welche die Luft beim Durchsagen aus dem Glasapparate zunächst eintrat. Die Reaktionen mit Indigosulfosäure sowie mit Eisenvitriol und Schwefelsäure gelangen nicht deutlich, wohl aber die drei übrigen deutlich mit dem Wasser der Waschflasche, mit Jodkaliumkleister sowie mit Sulfanilsäure und Naphtylamin auch das Wasser, mit dem die Bleche und das Innere des Glasapparates ab gespült waren. Da die Reagentien sorgfältig untersucht waren, weiss ich nicht anzugeben, wo-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1553.

durch eine Täuschung veranlasst sein könnte, doch werde ich weiterhin untersuchen, ob nascirender Sauerstoff im Stande ist, den Stickstoff der Luft unter günstigen Verhältnissen zu oxydiren. Die Verdächtigung, welche Traube gegen meine betreffenden Angaben ausgesprochen hat, ergaben sich als ganz hinfällig. Diese Versuche sind bereits längere Zeit vor dem Erscheinen seiner letzten Mittheilung ausgeführt.

Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht¹⁾, dass H_2O_2 durch Reduktion des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen und er hat darin wohl recht, dass es bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf den Sauerstoff der Luft zuerst gebildet wird, wenn leicht oxydable Stoffe gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen zugegen sind, es ist aber hierbei die Quantität des Wasserstoffhyperoxyds nie reichlich, kann nicht reichlich sein und muss beim Vorhandensein oxydabler Stoffe durch den weiterhin freiwerdenden Wasserstoff ebenso wie der indifferente Sauerstoff selbst zersetzt und zu Oxydationen verwendet werden, wie die geschilderten Versuche beweisen. Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds ist die höchste Oxydation des Wasserstoffs und sie erläutert ebenso wie die Oxydation der Indigosulfosäure und die Bildung der salpetrigen Säure nach den oben beschriebenen Versuchen die Richtigkeit meines Ausspruchs, dass der Wasserstoff im status nascendi dem indifferenten Sauerstoff zu kräftiger Oxydation die Befähigung verleiht, ihn activ macht.

Strassburg, 20. Juli 1883.

354. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Anilbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Einige Erfahrungen, welche ich über die Bildung und das Verhalten der Anilbrenztraubensäure gegen Brom gesammelt habe, dürften vielleicht der Mittheilung werth sein.

Was die Bildung der Anilbrenztraubensäure anbelangt, so drückte ich mich über dieselbe Jahrgang X dieser Berichte S. 821 in der Weise aus, »dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure ein Kampf zwischen den durch die Namen Säure und Keton ausgedrückten Eigenschaften stattfindet, in dessen Verlauf sich die bindende Kraft der

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 2, S. 25.

Letzteren als die Mächtigere ausweist. Der so definierte Vorgang lässt sich experimentell verfolgen. Zu dem Ende wird in Chloroform aufgelöstes Anilin allmählich zu Brenztraubensäure gebracht, welche in Chloroform theilweise gelöst ist und theilweise darauf schwimmt. Man schüttelt fortwährend um. Nach einiger Zeit ist das Chloroform mit Blasen (Wasser) durchsetzt und durch erzeugte Anilbrenztraubensäure intensiv gelb geworden; zugleich scheidet es ein schön krystallisirtes, farbloses Salz ab, welches brenztraubensaures Anilin ist. Das Salz färbt sich an der Luft allmählich gelb und löst sich nicht in kaltem Wasser. Von sehr verdünnter Natronlauge wird es unter Abspaltung von Anilin vollständig zerlegt. Das Salz löst sich in heissem Wasser unter Umwandlung, denn Natronlauge spaltet jetzt kein Anilin mehr ab. Kaltes Barytwasser färbt das Salz sofort intensiv gelb und löst es beim Zerreiben, ohne Anilin abzuspalten, unter geringfügiger Schmierbildung auf.

Noch anschaulicher lässt sich die Umwandlung des brenztraubensauren Anilins in Anilbrenztraubensäure in folgender Weise verfolgen. Wird ein ccm Anilin aus einer Pipette zu der ätherischen Lösung von einem ccm Brenztraubensäure getropft, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine schneeweiße krystallinische Fällung, welche aber rasch und sofort beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb. Sobald $\frac{1}{3}$ ccm Anilin eingetragen ist, trübt sich die Lösung nur noch vorübergehend weisslich und scheidet intensiv gelbe Oeltropfen ab, deren Menge sich mit dem Zusatz von Anilin vermehrt. Die von der ätherischen Lösung der Anilbrenztraubensäure getrennte ölige Abscheidung erstarrt in Berührung mit Wasser und erwies sich als anilbrenztraubensaures Anilin. Diese Substanz ist von mir früher schon gewonnen (diese Berichte X, 818) aber nicht weiter charakterisirt worden.

Die Anilbrenztraubensäure condensirt sich mit Wasser in Berührung zu Aniluvitoninsäure¹⁾ u. s. w. Sie oder ihr Anilinsalz zersetzen sich aber auch bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen. Es entstehen schwärzliche pulvrige oder zusammengebackne Massen, aus welchen sich mittelst Salzsäure das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure isoliren lässt. Diese Massen sind stets mit zahllosen rothgelben, würfelförmig abgestumpften Tetraedern durchsetzt, deren mechanischer Isolirung, ihrer Kleinheit wegen, Schwierigkeiten entgegenstehen. Die Substanz gleicht äusserlich dem Isatin, besitzt aber andere Eigenschaften und giebt mit Thiophen nicht die bekannte Reaktion. Auf ihre Bildung machte ich Hrn. Prof. A. Baeyer bereits vor drei Jahren aufmerksam.

¹⁾ Die Aniluvitoninsäure lässt sich leicht bromiren. Die gebromte Substanz liefert ein im Wasser ziemlich schwer lösliches, schön krystallisirendes Bromhydrat.

Gebromte Anilbrenztraubensäure.

Die Neigung der Anilbrenztraubensäure zu innerer Condensation erregte die Begierde das Verhalten gebromter Derivate in dieser Hinsicht kennen zu lernen. Meine Versuche Anilin mit Dibrombrenztraubensäure zu combiniren hatten mich zu einem krystallisirten Körper geführt, dessen Studium aber aus Mangel an Zeit unterbleiben musste. Die folgenden Angaben beschränken sich daher auf die gebromte Anilbrenztraubensäure.

Die Bromirung erfolgt am besten so, dass man in Chloroform gelöstes Brom zur Lösung der Anilbrenztraubensäure in Chloroform ganz allmählich fügt mit der Vorsicht, dass mit dem neuen Zusatz von Brom gewartet wird bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Aber auch bei Innehaltung aller Vorsichtsmassregeln lässt sich eine geringe Verschmierung des in winzigen Nadeln krystallisirenden Produktes nicht vermeiden. Da die Substanz nicht unzersetzt umkrystallisirt, daher nicht analysenrein erhalten werden konnte, so begnüge ich mich mit der Angabe ihrer Eigenschaften, was zulässig ist, da ihr Gefüge aus ihren Zersetzungen erschlossen werden kann.

Die gebromte Anilbrenztraubensäure löst sich schwer in Chloroform, nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Aether, wenig in Essigäther, leicht in Anilin, Aceton und in Alkohol. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, Barytwasser und in Ammoniak; die ammoniakalische Lösung wird nicht von Chlorcalcium, Chlorbaryum gefällt, sie giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, einen ebenso gefärbten, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag mit essigsaurem Blei. Der Körper löst sich in Salzsäure, in Salpetersäure mit rothgelber Farbe. Seine Lösung in concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet im concentrirten Zustande weisse, weiche, glänzende Blätter ab, welche an Wasser Bromwasserstoff abgeben. Werden dieselben mit Kalkhydrat enthaltendem Aetzkalk erhitzt, so gehen mit dem Wasser basische Körper über, welche vorwiegend aus Anilin bestehen, zum Theil aber dem Chinolin nahe stehen, dessen intensiven nicht zu verkennenden Geruch die höher siedenden Theile besitzen. Ausserdem enthalten dieselben wenig einer in Wasser unlöslichen festen Substanz, welche gleichfalls intensiv nach Chinolin riecht. Die Analyse des Platindoppelsalzes der vorwiegend aus Anilin bestehenden Basen führe ich an.

0.2225 g Substanz lieferten 0.0703 g Platin, entspr. 31.6 pCt. Platin.

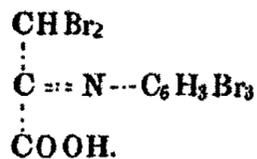
Anilinplatinchlorid verlangt 32.8 pCt. Platin.

Wie ich erwähnte, löst sich die gebromte Anilbrenztraubensäure in Alkohol auf, aber dieser Lösung folgt alsbald Zersetzung. Schüttelt man vorsichtig etwas absoluten Alkohol auf die im Becherglase befindliche Substanz und rührt um, so tritt namhafte Erhitzung ein —

die beinahe flüssige Masse erstarrt plötzlich zu einem fast trockenen Brei. Digerirt man denselben mit heissem Alkohol, so fällt sofort eine Substanz auf, welche sich in demselben sehr schwer löst. Dieselbe krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, welche an den Enden abgerundet sind, sich nicht in Wasser oder Alkalien, nicht gerade leicht in concentrirter, heisser Salzsäure lösen. Der Körper schmilzt bei 120°, ist unzersetzt destillirbar und wie die Analyse bestätigte, identisch mit Tribromanilin.

0.4067 g Substanz lieferten 0.6925 g Ag Br, entspr. 72.51 pCt. Brom. Tribromanilin verlangt 72.7 pCt. Brom.

Ueber die anderen Zersetzungsprodukte der gebromten Anilbrenztraubensäure giebt deren Destillation für sich oder mit Wasser Aufschluss. Es entweichen nämlich Kohlensäure und ein durchdringend riechendes Oel, welches die oberen Schleimhäute der Nase heftig afficirt, zu Thränen reizt und sich bei längerem Stehen mit Wasser in lange Nadeln umwandelt, also die Eigenschaften des Dibromaldehyds besitzt, Tribromanilin bleibt zurück. Die gebromte Anilbrenztraubensäure spaltet sich also mit Wasser in Tribromanilin, Dibromaldehyd und Kohlensäure, besitzt demzufolge die Constitution:



Auffallend ist, dass sie sich mit Bromwasserstoff zu einem wahren Salz zu verbinden scheint, während Tribromanilin neutral ist.

Worms a./Rh., den 27. Juli 1883.

355. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Seitdem ich die stickstofffreie Substanz, welche ich durch Erhitzen von Fuchsin mit Wasser auf 270° erhalten hatte¹⁾, in Folge von Graebe und Caro's Versuchen über die Rosolsäure als Dioxybenzophenon genauer charakterisirt hatte²⁾, schien es mir wahrscheinlich, dass auch die gleichzeitig mit dem Dioxybenzophenon entstehenden beiden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des Rosanilins nicht mehr von einem Molekül von 20 Atomen Kohlenstoff, sondern vom Benzo-

¹⁾ Diese Berichte V, 114.

²⁾ Diese Berichte XI, 1434.

phenon abzuleiten sein möchten. Die früher erhaltenen Kohlen- und Wasserstoffzahlen — welche für alle drei Verbindungen fast gleich gefunden waren — liessen sich mit dieser Ansicht auch wohl in Einklang bringen, nicht aber gleich gut die für den Stickstoff gefundenen. Dies mochte indessen daher rühren, dass, wie auch bereits früher erwähnt, alle drei Substanzen leicht zusammenkrystallisiren und daher ungemein schwer scharf von einander trennbar sind. Namentlich gilt dies von den beiden stickstoffhaltigen Substanzen, und rührt nicht allein von ihren sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, sondern namentlich auch daher, dass die eine der Verbindungen sowohl basische wie saure Eigenschaften besitzt und daher vielleicht befähigt ist, mit der zweiten, basischen, sowie mit der stickstofffreien, sauren, lose salzähnliche Verbindungen einzugehen. Für das Vorliegen derartiger Verhältnisse spricht auch der Umstand, dass in der That das Gemisch der Verbindungen andere Löslichkeitsverhältnisse, namentlich gegen Wasser, Ammoniak, verdünntes Kali und verdünnte Säuren zeigt, als jede der Verbindungen für sich genommen.

Da ich von der früheren Verarbeitung grösserer Mengen Fuchsins her noch über etwa 50 g der gemischten stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte, aus denen ich seiner Zeit das stickstofffreie ausgezogen hatte, in krystallisirtem Zustande verfügte, stellte ich, um die Frage zum Abschluss zu bringen, von Neuem einige Versuche zur Reindarstellung der beiden stickstoffhaltigen Verbindungen an. Dabei sollte zur Trennung der verschiedenen Grad der Basicität dienen, welchen man entsprechend der verschiedenen Anzahl vorhandener Amidgruppen den beiden Verbindungen zuschreiben musste.

Die röthlichen Nadeln des Ausgangsgemisches, welche sich in kalten Säuren und Alkalien sowie in viel siedendem Wasser ziemlich vollständig auflösten, wurden folgendermaassen verarbeitet:

Sie wurden mit wenig reiner Salzsäure zum Zerfliessen und in Lösung gebracht, und dann so viel, etwa das 20fache Volum Wasser zugefügt, als hierdurch noch eine bräunlich harzartige Ausscheidung (I) erfolgte. Diese wurde abfiltrirt und das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt, wodurch eine bedeutende Fällung schwach röthlicher Nadeln (II) stattfand, welche nach 24 Stunden durch Filtration getrennt wurde. Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure eben bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion versetzt, wodurch ein äusserlich dem vorigen gleichender starker Niederschlag (III) fiel. Im Filtrat brachte Ammoniak von Neuem einen schwachen Niederschlag (IV) hervor, der sich sowohl im Ueberschuss von Ammoniak als von Salzsäure löste.

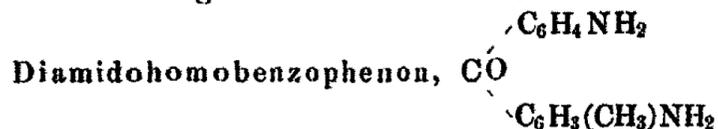
Da die Hauptmenge, etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtsubstanz, sich in den Niederschlägen I und III befand, so wurden nur diese getrennt weiter verarbeitet.

Fällung II, die in Alkali noch sehr stark löslich war, wurde erst mit kaltem, dann mit warmem Ammoniak und schliesslich so lange mit heisser, verdünnter Kalilösung ausgezogen, bis letztere selbst nahe am Kochpunkt nicht stärker als reines Wasser löste. Die Substanz war jetzt auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich geworden. Nach dem Auswaschen des Alkalis wurde sie mit kochendem Alkohol aufgenommen, wobei ein Rückstand blieb, der entfernt wurde. Die alkoholische Lösung wurde durch Wasserzusatz zum Krystallisiren gebracht, und hierauf die Substanz nochmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
	I.	II.	
C	74.16	74.28	74.34 pCt.
H	6.02	5.96	6.19 »
N	—	12.23	12.39 »

Die Analyse stimmt sehr gut zur Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O$, wonach die Verbindung als



betrachtet werden kann.

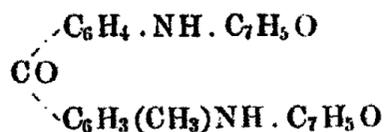
Die Substanz bildet farblose bis schwach röthliche Nadeln, die leicht in verdünnter Salzsäure, nicht in Alkalien löslich sind und unter Erweichen etwas über 220° schmelzen.

Zur Gewinnung eines Benzoylderivats wurde sie mit etwa ihrem 6fachen Gewicht Benzoylchlorid im Kölbchen erwärmt.

Zuerst trat kräftige Reaktion ein, wonach die bernsteinbraune Reaktionsmasse noch $\frac{1}{2}$ Stunde nahe auf den Siedepunkt des Benzoylchlorids erwärmt wurde. Sie wurde dann in viel Wasser gegossen und durch mehrfaches Auskochen damit vollständig von Benzoësäure befreit.

Nachdem sie hierauf noch mit Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, ausgekocht war, wurde sie aus Eisessig umkrystallisirt.

Hierbei wird sie in schönen, fast farblosen Nadeln erhalten, welche bei 226° schmelzen. Ihre Zusammensetzung stimmt gut auf ein Dibenzoyldiamidohomobenzophenon:

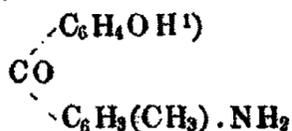


	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	77.36	—	77.42 pCt.
H	5.13	—	5.07 »
N	—	6.75	6.45 »

Substanz III wurde zum Zweck ihrer Reinigung in Salzsäure, die vorher mit ihrem 5fachen Volum Wasser verdünnt war, gelöst, von kleinen Mengen Harz durch ein Nasafilter getrennt und durch Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt. Darauf wurde dieser Niederschlag kalt in verdünntem Kali gelöst und durch genaues Abstumpfen mit Säure von Neuem gefällt. Nach vollständigem Auswaschen wurde die Substanz zwei Mal hinter einander aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Sie bildet fast farblose Nadelchen, die sich leicht, aber ohne wesentliche Veränderung ihrer Zusammensetzung röthen. Nach Zusatz von etwas Zinkstaub zu ihrer sauren Lösung krystallisirt sie farblos. Ihre Löslichkeit in Säure und in Alkali geht aus der vorstehenden Art ihrer Reinigung hervor; in verdünntem Ammoniak ist sie schwer löslich.

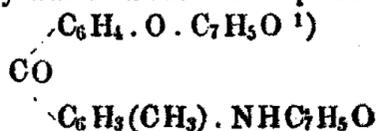
Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel eines Amidooxyhomobenzophenons:



	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
	I.	II.	
C	74.02	—	74.01 pCt.
H	5.79	—	5.73 »
N	—	5.96	6.16 »

Leider gelang es mir nicht, weder diese noch die Diamidverbindung durch Behandeln mit salpetriger Säure in ein Homologes des Dioxybenzophenons überzuführen. Es wurden dabei stets nur weiter veränderte stickstoffhaltige Substanzen gewonnen.

Das Dibenzoylamidohomobenzophenon,



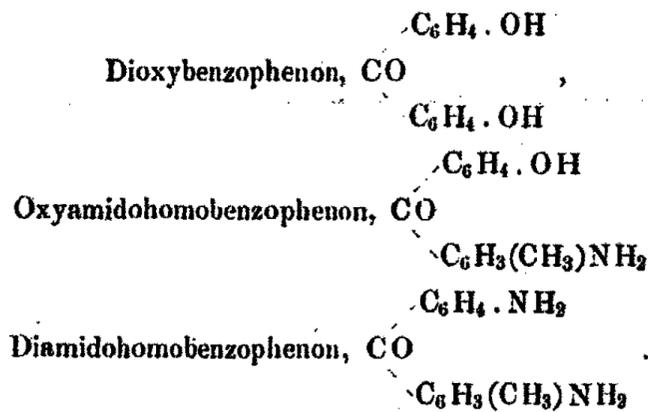
wurde genau wie bei der vorigen Substanz beschrieben dargestellt und abgeschieden. Es ist etwas leichter als jenes löslich und wurde daher durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Hierdurch

¹⁾ Welcher der beiden Benzolkerne methylirt ist, ist bisher nicht festgestellt.

wurde es in hübschen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193° erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	76.68	—	77.24 pCt.
H	4.95	—	4.83 »
N	—	3.57	3.22 »

Aus der Zersetzung des salzsauren Rosanilins mit Wasser bei hoher Temperatur sind daher bis jetzt folgende Spaltungsprodukte erhalten worden:



Das nächst höhere Homologe der ersten und die nächst niederen Homologen der beiden letzten Substanzen sind vielleicht auch noch in den Reaktionsprodukten enthalten; auch für Rosolsäure scheint dies der Fall zu sein. Sie alle gesondert zu erhalten, dürfte aber auch bei einem weit reichlicheren Material, als es mir zu Gebote stand, der Aehnlichkeit der Eigenschaften und des Zusammenkrystallisirens dieser Verbindungen wegen, nicht leicht gelingen.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

356. L. Landshoff: Ueber eine neue Darstellungsmethode von β -Naphtylaminsulfosäuren.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juli.)

Bis vor einigen Jahren war man der Ansicht, dass Phenole durch direkte Einwirkung von Ammoniakgas sich nicht oder nur schwer in die Amidverbindungen überführen lassen. So hatte das Benzolphenol beim Behandeln mit Ammoniak, selbst bei sehr hohen Temperaturen und unter Anwendung von Druck, nur spurenweise Anilin geliefert; es war daher von grossem Interesse, als es gelang, das β -Naphtol direkt in β -Naphtylamin überzuführen.

Indessen so verhältnismässig leicht sich auch die Umwandlung von β -Naphthol in β -Naphthylamin vollzieht, so geht die Reaktion doch nicht vollständig und nicht einheitlich vor sich, indem ein grosser Theil β -Naphthol unverändert bleibt, und ferner durch Zusammentreten von β -Naphthol und β -Naphthylamin, unter Austritt von Wasser, sich mehr oder weniger β -Dinaphthylamin bildet.

Ich habe nun eine Reihe von Versuchen nach der Richtung hin angestellt, ob sich nicht günstigere Resultate erzielen lassen, wenn man anstatt vom β -Naphthol selbst von den Sulfosäuren des β -Naphthols ausgeht, und diese Versuche haben in der That ergeben, dass beim Erhitzen von Naphtholmono- und polysulfosauren Salzen mit Ammoniakentwickelnden Agentien, wie Kalk und Salmiak oder Soda und Salmiak, und mit etwas Wasser auf circa 230—250° die Bildung der entsprechenden β -Naphthylaminverbindungen vollständig und ohne Entstehung von Nebenprodukten erfolgt.

Diese Beobachtung wurde während des Verlaufs meiner Arbeiten auch von der Farbfabrik, vormals Brünner gemacht¹⁾, welche die Umwandlung der Naphthol- in Naphthylaminmonosulfosäuren mittelst Ammoniak bei 180° unter Druck bewerkstelligte. Bei meinen weiteren Versuchen ergab sich jedoch das überraschende Resultat, dass die Bildung von β -Naphthylaminsulfosäuren aus Naphtholsulfosäuren nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängig ist, und dass daher die Anwendung geschlossener Gefässe sich vollkommen vermeiden lässt.

Diese Modifikation des Verfahrens ist insofern nicht ohne Werth, als der beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen entstehende Druck sehr bedeutend ist und daher das technische Arbeiten recht gefahrvoll macht.

Ich bediente mich bei meinen Versuchen eines Apparates, der von Hr. Dr. G. Tobias construirt ist. Dieser Apparat besteht aus einem eisernen, an beiden Seiten offenen, liegenden, cylindrischen Gefässe, das von einem eisernen Mantel, der als Luft- oder Oelbad dient, umgeben und mit einem seitlichen Rührwerk sowie dicht verschliessbaren Oeffnungen für Thermometer versehen ist. Die Form dieses Apparates kann leicht modificirt werden. Als Ammoniak-Entwickler dient am besten eine mit Ammoniakgas gesättigte Chlorcalciumlösung.

In einem solchen Apparate wurden die Salze der β -Naphtholmono-, -di- und -trisulfosäuren, von denen sich am besten die Alkalisalze eignen, circa 12 Stunden hindurch auf 200—250° erhitzt, während ein langsamer Strom Ammoniakgas durchgeleitet wurde. Das Ammoniakgas wirkt, ob feucht oder durch Kalk getrocknet angewandt, in gleicher Weise, es verlangen jedoch die monosulfosauren Salze höhere Temperaturen, als die Salze der Polysulfosäuren, die bei zu starkem Erhitzen leicht β -Naphthylamin abspalten.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1517.

Man kann verschiedene β -Naphthylaminsulfosäuren auf diesem Wege gleichzeitig darstellen, indem sich mehrere Apparate, die mit verschiedenen Naphtholsulfosauren Salzen beschickt sind, hintereinander befinden; etwa unabsorbiertes Ammoniak gelangt in eine mit Wasser oder mit Chlorcalciumlösung gefüllte Vorlage.

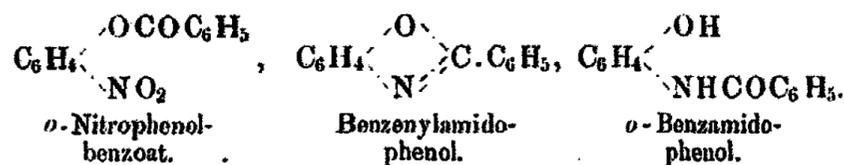
Die entstandenen β -Naphthylaminmono-, -di- und -trisulfosauren Salze geben, diazotirt und mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Farbstoffen, die sich in der Phenolreihe zwischen gelb, orange und braun, in der α -Naphtholreihe zwischen roth und blauviolett, in der β -Naphtholreihe zwischen gelborange und rothorange bewegen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

357. Willy Böttcher: Ueber Umlagerungen in der Orthoreihe.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor längerer Zeit wurde von mir¹⁾ bei der Reduktion des *o*-Nitrophenolbenzoats, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCOC}_6H_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, eine Umlagerung in *o*-Benzamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NHCOC}_6H_5 \end{matrix}$, beobachtet. Die dabei auftretende, scheinbare Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff beruht, wie damals bewiesen wurde, auf der Bildung eines Zwischenproduktes, des Benzenylamidophenols, welches, wie die folgenden Formeln zeigen, den Vorgang vollkommen erklärt:



Dadurch war die Umlagerung als die Folge zweier aufeinander folgenden Reaktionen, von denen die eine eine Wasserabspaltung, die andere dagegen eine Wasseranlagerung im entgegengesetzten Sinne ist, erkannt. Diese Erfahrung veranlasste mich zu untersuchen, ob die erwähnte Reaktion eine einzelne Erscheinung oder eine den Säureäthern der *o*-Nitrophenole gemeinsame Gruppenreaktion sei.



Zu diesem Zwecke schien mir zunächst der Acetyläther des Nitrophenols sehr geeignet. Denn der Uebergang des Aethenylamidophenols,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 629.

$C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array} C \cdot CH_3$, welches von Ladenburg¹⁾ durch Erhitzen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid erhalten worden war, in Acetylamidophenol, $C_6H_4 \begin{array}{c} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array} HCOCH_3$, geht, wie der erwähnte Forscher beobachtet hat, beim Erwärmen der wässrigen Lösungen der Salze dieser Anhydrobase sehr leicht vor sich. Es handelte sich also nur noch darum, durch Reduktion des *o*-Nitrophenolacetats, $C_6H_4 \begin{array}{c} OCOCH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NO_2 \end{array}$, direkt zum Acetylamidophenol zu gelangen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrophenolacetats bediente ich mich des trockenen Natriumsalzes des *o*-Nitrophenols, welches als hellrothes Pulver beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Nitrophenol mit alkoholischer Natronlauge entsteht. Das trockene Salz wird in kleinen Mengen in eine ätherische Lösung der dem Salz äquivalenten Menge Acetylchlorid eingetragen, wobei fast augenblicklich die rothe Farbe verschwindet. In ganz kurzer Zeit ist die Reaktion beendet; man versetzt nun mit Wasser, schüttelt die ätherische Lösung mit ganz verdünnter Sodalösung und lässt den Aether verdunsten. Die erhaltenen grossen, tafelförmigen, höchst wahrscheinlich asymmetrischen Krystalle, welche meist nur die 3 Pinakoide zeigen, werden aus Petroleumäther umkrystallisirt. Aus der Lösung scheidet sich die Verbindung in langen, wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

	Gefunden	Ber. für $o-C_6H_4 \begin{array}{c} OCOCH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NO_2 \end{array}$
H	4.20	3.86 pCt.
C	53.15	53.03 „
N	8.23	7.73 „

Die Ausbeute an Acetat ist eine reichliche, circa 86 pCt. der theoretischen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Petroleumäther schwer, in Wasser unlöslich. Sie schmilzt bei 40—41° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253°.

Die Reduktion der Verbindung ergab nicht das gewünschte Resultat. Alkoholisches Ammoniak und Schwefelwasserstoff reagirten in der Kälte nicht, während in der Wärme erst Verseifung des Aethers und dann Reduktion des Nitrophenols zu Amidophenol eintrat. Auch die Reduktionsversuche mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig ergaben kein fassbares Produkt, so dass es scheint, als ob die leichte Zersetzbarkeit des Acetyläthers durch Säuren und Basen keine Reduktion gestattet.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1524.

$$\alpha\text{-Nitro-}\beta\text{-Naphthalbenzoat, } C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \beta \\ \text{NO}_2 \alpha \end{matrix}$$

Bessere Resultate erzielte ich dagegen in der Naphtolreihe. Als Orthoverbindung benutzte ich hier das von Stenhouse und Groves¹⁾ zuerst dargestellte α -Nitro- β -Naphtol, dessen Benzoyläther ich zunächst darstellte. Diesen erhält man, wenn das trockene Natronsalz des Nitronaphtols in mit Aether verdünntes Benzoylchlorid eingetragen wird. Nachdem die dunkelrothe Farbe des Salzes in eine hellgelbliche übergegangen ist, wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der feste, hellgelbliche Rückstand fein zerrieben mit Wasser mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird er mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Hierdurch erhält man die neue Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 142°. Dieselben sind in Aether und Petroleumäther schwer, in Benzol und kaltem Weingeist leichter und in kochendem Weingeist leicht löslich. In Wasser und Alkalien ist die Verbindung unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$
N 5.06	4.77 pCt.

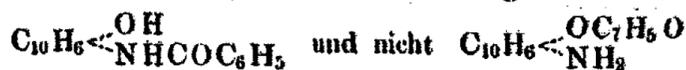
$$\text{Benzoyl-}\alpha\text{-Amido-}\beta\text{-Naphtol, } C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NHCO}_6\text{H}_5 \end{matrix}$$

Die Reduktion des Benzoats verursachte insofern Schwierigkeiten, als es mir nicht gelang, dasselbe mit Zinn und Salzsäure oder salzsaurer Zinnchlorürlösung zu reduciren oder selbst in der Siedhitze zu verändern. Erst bei längerem Kochen des in Eisessig gelösten Benzoats mit Zinkstaub gelingt die Reduktion. Das Ende derselben erkennt man an der Entfärbung der bis dahin rothen Flüssigkeit. Dieselbe wird filtrirt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Hierdurch wird die Substanz in farbigen Flocken abgeschieden, die man in der Kälte mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt. Das Filtrat liefert beim Ansäuern die Verbindung als weissen Niederschlag, welcher aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird. Dieselbe ist $C_{17}H_{13}NO_2$ zusammengesetzt.

Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C 77.25	77.56 pCt.
H 5.32	4.94 >

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

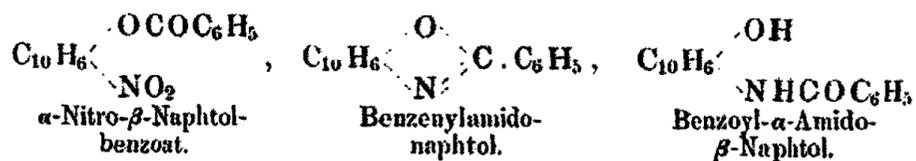
Sie bildet kleine, farblose Blättchen, die bei 245° schmelzen und wegen ihrer Löslichkeit in Kali und Natronlauge die Formel



besitzen und als Benzoyl- α -Amido- β -Naphthol zu betrachten sind. Die Verbindung ist unlöslich in Ammoniak.



Ein in Alkali unlöslicher, auf dem Filter zurückgebliebener Theil des Reduktionsproduktes konnte die Anhydrobase enthalten, welche, als Zwischenprodukt auftretend, die Entstehung des Benzoylamidonaphthols aus dem Nitronaphtholbenzoat allein erklärt, wie folgende Formeln zeigen:



Dies ist in der That der Fall. Der Körper wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther der Sublimation unterworfen und lieferte lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 136°, welche in Alkali unlöslich sind. Dies sind, wie ich weiter unten zeigen werde, die Eigenschaften des Benzenylamidonaphthols. Da aber die so erhaltene Substanz zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte, so versuchte ich auf dem von Worms¹⁾ angegebenen Wege durch Reduktion des Nitrosonaphtholbenzoats, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zum Benzenylamidonaphthol zu gelangen, für welches dieser den Schmelzpunkt 120° angiebt. Es gelang mir aber so nicht die gesuchte Verbindung zu erhalten, vielmehr war die von mir erhaltene Substanz, welche den Schmelzpunkt 122° zeigte, in Ammoniak löslich und erwies sich als durch weitergehende Spaltung entstandene Benzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$
C	68.81	68.78 pCt.
H	5.47	4.91 »

Dennoch zweifle ich nicht, dass Worms' Verbindung die noch nicht ganz reine und daher im Schmelzpunkt herabgedrückte Anhydrobase war, für deren Gewinnung ein mir bisher entgangener Kunstgriff erforderlich sein mag. Auffallend bleibt es aber, dass, während der Benzoyläther des Nitronaphthols sich durch so grosse Beständigkeit

¹⁾ Diese Berichte XV, 1817 und Dissertation, Freiburg, 1883.

gegen Salzsäure auszeichnet, dass er sogar in der Siedehitze unverändert bleibt, der des zugehörigen Nitronaphtols eine grosse Neigung zeigt, schon in ganz gelinder Wärme bei Berührung mit Salzsäure die Benzoylgruppe abzuspalten.

Dagegen lässt sich die Anhydroverbindung leicht auf andere Weise darstellen. Erhitzt man das oben erwähnte Benzoylamidonaphtol,

$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{HCO}C_6H_5$, vorsichtig, so sublimieren farblose Nadeln der Anhydrobase, welche in Ammoniak und Alkalien unlöslich sind und bei 136° schmelzen. Die Sublimation wird am besten in einem grossen Tiegel vorgenommen. Man sublimiert nur ganz trockene Substanz, höchstens 1 g auf einmal und im Sandbade bei ganz kleiner Flamme. Auf diese Weise erhält man aus 1 g Benzoylamidonaphtol 0.8 g Benzenylamidnaphtol, d. h. 88.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Sublimat wurde, nachdem es durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisieren aus Benzol und Petroleumäther gereinigt worden war, analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot C_6H_5$
C	83.57	83.28 pCt.
H	4.78	4.49 >

Das Benzenyl- α -Amido- β -Naphtol ist in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer und in Wasser unlöslich. In starken Säuren löst es sich, fällt aber bei starker Verdünnung wieder aus. Alle Lösungen der Verbindung fluoresciren schön blau.

Setzt man zu einer Lösung der Anhydrobase in starker alkoholischer Salzsäure eine concentrirte Lösung von Platinchlorid, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne, gelbe Nadeln einer Platindoppelverbindung ab, welche sich aber mit Wasser und Alkohol sofort unter Abscheidung der Anhydrobase zersetzen. Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung

$(C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot C_6H_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

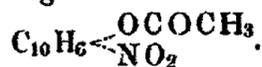
	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{11}ON_1HCl)_2 PtCl_4$
Pt	21.62	21.88 pCt.

Ich versuchte nun die Ueberführung der Benzenyl- in die Benzoylverbindung, scheiterte aber an der Stabilität der Anhydroverbindung, welche, wie es scheint, nur in statu nascendi leicht Wasser aufnimmt. Denn nach zweistündigem Kochen mit Eisessig, oder auch unter Zusatz von Zinkstaub, um die Reduktionsbedingungen wieder herzustellen, sowie mit verdünnter alkoholischer Salzsäure, erhielt ich die Verbindung unverändert zurück. Kein anderes Resultat erzielte ein zweistündiges Erhitzen mit verdünnter alkoholischer oder wässriger Salz-

säure von 1.125 spec. Gewicht auf 120° und 165° im geschlossenen Rohr. Auch rauchende alkoholische Salzsäure in der Kälte, im Wasserbad und bei 145° im Rohr veränderte die Verbindung nicht. Verdünnte Schwefelsäure erwies sich unter denselben Bedingungen ebenfalls unwirksam. Dagegen erzielte ich mit verdünnter alkoholischer Salzsäure eine Spaltung, als ich die Verbindung damit einen Tag lang auf 190° erhitzte. Die Anhydrobase zerfiel dabei in Benzoësäure und kleinere Spaltungsstücke, wenigstens liess sich Amidonaphtol durch Oxydation zu β -Naphtochinon nicht nachweisen.



Um diese Untersuchung zu vervollständigen, versuchte ich eine gleiche Umlagerung bei der Reduktion des Nitronaphtolacetats nachzuweisen. Dieses wurde durch Eintragen des Natronsalzes des Nitronaphtols in mit absolutem Aether verdünntes Acetylchlorid dargestellt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und dann zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen braunen Nadeln werden mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt, wodurch man die Substanz in langen, farblosen Nadeln, vom Schmelzpunkt 61°, erhält. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung



	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \text{OCOCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$
N	6.07	6.06 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroleumäther schwer und in Wasser und Alkalien unlöslich.



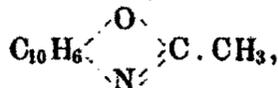
Wird das Nitronaphtolacetat genau so wie das Benzoat mit Eisessig und Zinkstaub reducirt und weiterhin behandelt, so erhält man aus dem alkalischen Filtrat auf Zusatz von Säuren eine Verbindung in glänzenden Blättchen, während ein öliges, in Alkali unlösliches Rückstand auf dem Filter zurückbleibt.

Die erhaltenen Blättchen wurden aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Sie schmelzen dann bei 225° und haben die Zusammensetzung eines Acetylamidonaphtols, $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array}$

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array}$
C	71.41	71.64 pCt.
H	5.92	5.47 "

Aethenylamidonaphtol, $C_{10}H_6$  C. CH₃.

Werden die vollkommen trockenen Blättchen der Sublimation im Tiegel unterworfen, so setzen sich farblose Oeltropfen am Tiegeldeckel ab, welche einen eigenthümlichen, anisartigen Geruch besitzen und, mit verdünnten Säuren in Berührung gebracht, zu einem weissen Krystallbrei erstarren, während ihre Lösung in Aether eine blaue Fluorescenz zeigt. Da ich zu wenig von dem Oel hatte, um es destilliren zu können, zog ich vor, die Verbindung als Platindoppelsalz zu analysiren. Dieses fällt nämlich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus einer alkoholischen, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchloridlösung aus, und seine Analyse bestätigte die Vermuthung, dass ich hier das Aethenyl- α -Amido- β -Naphtol,



in Händen hatte.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₂ H ₉ ON.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O
bei 110° H ₂ O	4.46	4.42 pCt.
Pt	24.19	24.23 »

Wird der vorhin erwähnte, ölige, in Alkalien unlösliche Theil des Reduktionsproduktes mit Aether ausgezogen, so hinterlässt dieser beim Verdunsten Oeltropfen mit dem charakteristischen Geruch der Base. Dieselben erstarren mit Säuren ebenfalls zu einem Krystallbrei und geben dasselbe Platindoppelsalz.

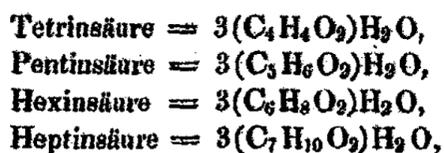
Die Versuche der Ueberführung des Aethenylamidonaphtols in die Acetylverbindung sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

358. Rudolph Fittig: Ueber die sogenannte Tetrinsäure,
Fentinsäure, Hexinsäure u. s. w.

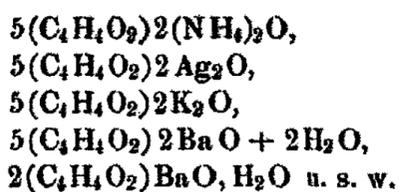
(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Reihe von Abhandlungen, am ausführlichsten Ann. Chem. Phys. [5], 20, 433, hat Demarçay eine Klasse neuer Säuren beschrieben, die er durch successive Einwirkung von Brom und alkoholischem Kali auf Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-Acetessigäther erhielt. Die Säuren sollen die merkwürdige Zusammensetzung:

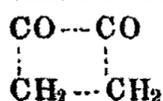


haben.

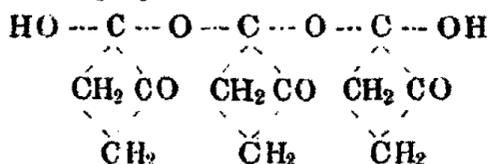
Noch merkwürdiger ist die Zusammensetzung der Salze dieser Säuren. Von der Tetrinsäure aus Methylacetessigäther z. B. werden die folgenden Salze beschrieben:



Am merkwürdigsten aber sind die für diese Säuren aufgestellten Constitutionsformeln. Die Tetrinsäure soll



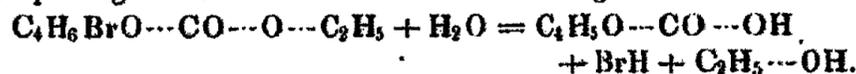
oder unter Berücksichtigung des Wassers



sein.

Da diese sämtlich gut krystallisierenden Säuren möglicher Weise in das Forschungsgebiet gehören, auf dem ich seit längerer Zeit thätig bin, war es mein Wunsch, sie durch eigene Anschauung kennen zu lernen und ich veranlasste deshalb Herrn Ernst Schultz, die Versuche von Demarçay zu wiederholen und zunächst die sogenannte Tetrinsäure (*acide tétrique*) in etwas grösserer Menge darzustellen. Die Gewinnung dieser Verbindung nach den Angaben von Demarçay aus Methylacetessigäther bietet keine grossen Schwierigkeiten, leichter erhält man sie aber, wenn man das Kali ganz weglässt. Der gebromte Methylacetessigäther geht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher, wie vor kurzem auch Pawlow (diese Berichte XVI, 486) fand, beim Erhitzen für sich, noch leichter beim Erwärmen mit Wasser in die Säure über. Die auf eine der letzteren Weisen dargestellte Verbindung ist durchaus identisch mit der von Herrn Schultz nach Demarçay's Verfahren bereiteten, und die Angaben von Demarçay über den Schmelzpunkt und die anderen physikalischen Eigenschaften sind vollständig richtig, allein die Zusammensetzung der Säure ist eine ganz andere. Sie ist wasserfrei, verflüchtigt sich aber bei 100° schon merklich und enthält nicht 4, sondern 5 Kohlen-

stoffatome. Mehrere Analysen ergaben Zahlen, die genau für die Formel $C_5H_8O_3$ passen. Sie ist eine starke einbasische Säure und ihre Salze sind nach der einfachen Formel $C_5H_7O_3M$ zusammengesetzt. Ihre Bildung aus dem gebromten Methylacetessigäther erfolgt durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Verseifung:



Aus dem mir soeben zugegangenen Heft 1 von Liebig's Annalen Band 219 ersehe ich, dass Wedel in Geuther's Laboratorium in gleicher Weise aus Bromäthylacetessigäther die homologe Säure $C_6H_8O_3$ dargestellt hat. Wedel scheint aber die Arbeit von Demarçay nicht gekannt zu haben, sonst würde er wohl bemerkt haben, dass seine Säure die gleichen Eigenschaften besitzt, wie die sogenannte Pentinsäure von Demarçay.

Aus der einfachen glatten Bildungsweise dieser Säuren ist es leicht sich Ansichten über die Constitution derselben zu bilden. Es scheint mir aber wichtig, diese zunächst durch die Versuche, mit denen Hr. Schultz beschäftigt ist, zu prüfen. Bemerken möchte ich indess, dass für mich die Verdoppelung der obigen Formeln und die von Wedel und Geuther ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Säure $C_6H_8O_3$, die sie Aethylsuccinylobernsteinsäure nennen und als eine zweibasische Säure $C_{12}H_{16}O_6$ auffassen, keinen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit haben. Das physikalische Verhalten der Säuren, die schon bei 100° sich merklich verflüchtigen und bei höherer Temperatur unzersetzlich sublimiren, scheint mir sehr gegen die Annahme zu sprechen, dass es zweibasische Säuren mit so hohem Molekulargewicht und 6 Sauerstoffatomen im Molekül sind.

Strassburg i./E., den 14. Juli 1883.

Nachschrift.

Als ich die vorstehende, eigentlich noch für das vorige Heft bestimmte Notiz an die Redaktion der Berichte absandte, waren mir die erst in der Zwischenzeit (diese Berichte XVI, 1870; Compt. rend. 97, 99) publicirten Versuche von Pawlow über denselben Gegenstand noch unbekannt. Pawlow ist genau zu demselben Resultat wie Schultz gelangt und ich würde meine Notiz noch zurückgezogen haben, wenn ich nicht der Meinung wäre, dass der Wissenschaft nur damit gedient sein kann, wenn zwei Forscher unabhängig von einander zu dem gleichen Resultate gelangen.

Strassburg i./E., den 28. Juli 1883.

350. J. Bongartz: Atomgewichtsbestimmung des Antimons.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 17. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung des Atomgewichts des Antimons hat bekanntlich seit einer Reihe von Jahren eine Anzahl von Chemikern beschäftigt. Nächst Berzelius, dessen Arbeiten das Atomgewicht 129 lieferten war es Schneider¹⁾, welcher im Jahre 1856 das Atomgewicht des Antimons revidierte. Schneider benutzte als Ausgangsmaterial einen natürlich vorkommenden, fast reinen Antimonglanz und bestimmte durch vorsichtiges Glühen im Wasserstoffstrom dessen Glühverlust, wobei metallisches Antimon zurückblieb. Das Mittel aus seinen Versuchen betrug 120.3. Die im Jahre 1857 publicirten Versuche von Dexter²⁾ lieferten als Mittel 122.33. Dexter wählte als Ausgangssubstanz chemisch reines Antimon, welches er durch Reduktion von Antimon-säurehydrat in einem mit Russ ausgefütterten Tiegel darstellte und durch wiederholtes Umschmelzen des Regulus mit Antimonsäure reinigte. Zur Ausführung seiner Bestimmungen wandte Dexter die schon von Berzelius benutzte Methode der Ueberführung gewogener Mengen von metallischem Antimon in Antimonsäure und durch nachheriges Glühen in Antimontetroxyd an. Bunsen, welcher diese Methode früher zur quantitativen Bestimmung von Antimon empfohlen hat, verwirft dieselbe in neuerer Zeit³⁾, da nach seinen eingehenden Versuchen die Temperatur, bei welcher Antimontetroxyd übergeht, der Temperatur, bei welcher letzteres wieder Sauerstoff abgibt, um in Antimontrioxyd überzugehen, sich sehr nähert, so dass genaue Antimonbestimmungen nach dieser Methode nicht möglich sind.

Dumas⁴⁾ fand durch maassanalytische Bestimmung des Chlors in einer Lösung von Antimonchlorür in Weinsäure, nahezu übereinstimmend mit Dexter, die Zahl 122.

Kessler⁵⁾ wandte ebenfalls eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Antimons in seinen Verbindungen an und erhielt die Zahl 122,37. Eine spätere Kritik Kessler's⁶⁾ veranlasste Schneider⁷⁾

¹⁾ Pogg. Ann. 97, 483 und 98, 293.

²⁾ ibid. 100, 563.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

⁴⁾ Ann. Chem. Phys. 55, 175.

⁵⁾ Pogg. Ann. 113, 134.

⁶⁾ Ist das Atomgewicht des Antimon 120 oder 122? beantwortet von F. Kessler, Gewerbeschuldirektor in Bochum. Verlag A. Stumpf.

⁷⁾ Ueber das Atomgewicht des Antimons. Eine chemische Skizze von Prof. Schneider. Berlin 1880. Guttman'sche Buchhandlung.

seine Arbeit einer nochmaligen Revision zu unterziehen. Er wählte hierzu wiederum einen natürlich vorkommenden Spiessglanz, dessen reinste Fragmente in ein homogenes Pulver verwandelt und auf Verunreinigungen untersucht wurden. Diese Verunreinigungen, welche nahezu 0.2 pCt. betragen, wurden von dem erhaltenen Reduktionsrückstände in Abzug gebracht. Das Mittel aus diesen Versuchen ergab 120.182.

Cooke¹⁾, welcher im Jahre 1873 das Ergebniss seiner umfassenden Arbeiten veröffentlichte, kam zu der Zahl 120. Gleich Schneider führte derselbe die Reduktion von, auf künstlichem Wege erhaltenen Schwefelantimon im Wasserstoffstrome aus, sodann bestimmte er die Menge von Antimontrisulfid, welche man aus Antimonchlorür durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhält; ausserdem wurden noch Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod in den entsprechenden Halogenverbindungen ausgeführt. Durch die Kritik Kessler's veranlasst, unterwarf Cooke²⁾ im Jahre 1880 nochmals, und zwar die von allen Halogenverbindungen des Antimons am leichtesten rein darzustellende Verbindung, das Bromantimon, einer maass- und gewichtsanalytischen Bestimmung auf Brom, wobei er wiederum zu der Zahl 120 gelangte. Schliesslich ist noch einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit von F. Pfeifer³⁾ Erwähnung zu thun, welcher bei Gelegenheit seiner Versuche über das explosive Antimon, durch gleichzeitiges Einschalten einer Silber- und Antimonlösung in einen elektrischen Stromkreis, die in gleicher Zeitdauer abgeschiedenen Mengen von Silber und Antimon wog und diese Mengen nach folgender Gleichung in Relation brachte: $3 \text{ Ag} : \text{Sb} = \text{reducirtes Silber} : \text{reducirtem Antimon}$. Pfeifer gelangte auf diesem Wege zu der Zahl 121.01.

Die in neuester Zeit von Hrn. Prof. Classen⁴⁾ ausgeführte Arbeit über die Bestimmung von Schwefelmetallen durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittelst Wasserstoffsperoxyd, gaben Veranlassung, dass ich auf dessen Anregung das Atomgewicht des Antimons nochmals zu bestimmen versuchte. Es wurde reines metallisches Antimon in Schwefelantimon übergeführt und in diesem der Schwefel, resp. die sich mit Salzsäure entwickelnde Menge Schwefelwasserstoff nach obiger Methode bestimmt. Wie schon Herr Prof. Classen in der citirten Abhandlung durch Versuche bewiesen hat, ist es hierbei gleichgültig,

¹⁾ Proceed. of the Americ. Acad. XIII, 1—71.

²⁾ Proc. Americ. Acad. 1880, 251.

³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 21, 626.

⁴⁾ A. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie. Diese Berichte XVI, 1061.

ob dem Antimon Trisulfid, Pentasulfid oder Schwefel beigemischt sind. Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen sowohl in der Anwendbarkeit beliebig grosser Mengen von Antimon, als auch darin, dass das Endprodukt, das Baryumsulfat, leicht absolut rein zu erhalten ist und dass dasselbe durch seine schön krystallinische Beschaffenheit sehr genaue Schwefelbestimmungen möglich macht.

Zur Darstellung des metallischen Antimons wurde reines Chlorantimon (durch 6 bis 8 maliges Fraktionieren gereinigt) mit reinem überschüssigem Schwefelammonium in einer grossen Platinschale digerirt und das Antimon, nach der Methode von Hrn. Prof. Classen, elektrolytisch abgeschieden. Ich wandte hierzu eine Siemens'sche magnetoelektrische Maschine an und erhielt das Antimon in grösserer Menge in glänzenden Lamellen, welche nach gehörigem Auswaschen mit Wasser resp. Alkohol getrocknet wurden. Um das erhaltene Antimon von etwa anhaftendem Schwefel zu reinigen, wurde dasselbe im Achatmörser fein gepulvert, mit reinem Natriumcarbonat innig vermengt und über der Bunsen'schen Lampe geschmolzen. Der Antimonregulus wurde noch einige Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Seesand abgerieben, getrocknet und in ein äusserst feines Pulver verwandelt.

Zur Vermeidung der Anwendung von Salzsäure und der hierdurch bedingten Uebelstände bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff wurde das gewogene Antimon direkt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium in der Wärme behandelt. Die Auflösung des Metalls erfolgte, je nach der Menge desselben und der Concentration des Schwefelkaliums, in mehreren Stunden bis zu einem Tage. Durch die erhaltene Lösung wurde noch, zur Ueberführung etwa vorhandenen Kalihydrats in Kaliumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff eingeleitet, dieselbe dann stark verdünnt und unter fortwährendem Umrühren verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs wurde einige Zeit Luft durchgeleitet, der Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis im Filtrat weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte. Die erhaltenen Filtrate enthielten keine Spur von Antimon gelöst.

Zur Bestimmung des Schwefels in dem erhaltenen Schwefelantimon wandte ich den von Prof. Classen¹⁾ angegebenen Apparat an und verfuhr im Uebrigen genau nach seinen, in der oben citirten Abhandlung enthaltenen, Angaben. Um ein Entweichen von Spuren von Schwefelwasserstoff gänzlich zu verhüten, brachte ich noch am oberen Ende der mit Perlen gefüllten Absorptionsröhre ein kleines U-Rohr an, welches mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd gefüllt war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1069.

Auch versah ich noch die Ausflussöffnung der Absorptionsröhre mit einem Sicherheitsrohr, welches bis zum Boden eines, theilweise mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung gefüllten Becherglases reichte.

Unter Annahme des Atomgewichts 120, müssen nach der Formel:



100 Theile Antimon = 290.75 Theile Baryumsulfat = 39.97 Theile Schwefel liefern¹⁾.

Nimmt man dagegen die Zahl 122 als Atomgewicht des Antimons an, so liefern 100 Theile Antimon = 285.98 Theile Baryumsulfat = 39.32 Theile Schwefel.

Die Differenz ist mithin 4.77 Theile Baryumsulfat oder 0.65 pCt. Schwefel.

Resultate:

Angewandt Antimon	Gefunden Baryumsulfat	100 Antimon entsprechen:		Atomgewicht
		Baryumsulfat	Schwefel	
1.4921	4.3325	290.362	39.918	120.170
0.6132	1.7807	290.394	39.922	120.157
0.5388	1.5655	290.553	39.944	120.091
1.2118	3.5205	290.518	39.931	120.106
0.9570	2.7800	290.491	39.936	120.114
0.6487	1.8835	290.349	39.916	120.175
0.7280	2.1100	289.835	39.844	120.390
0.9535	2.7655	290.036	39.873	120.305
1.0275	2.9800	290.024	39.871	120.310
0.9635	2.7980	290.399	39.923	120.155
0.9255	2.6365	290.275	39.900	120.206
0.7635	2.2175	290.438	39.928	120.139

Das Mittel aus den 12 Bestimmungen ist demnach 120.193.

Aachen, den 16. Juli 1883.

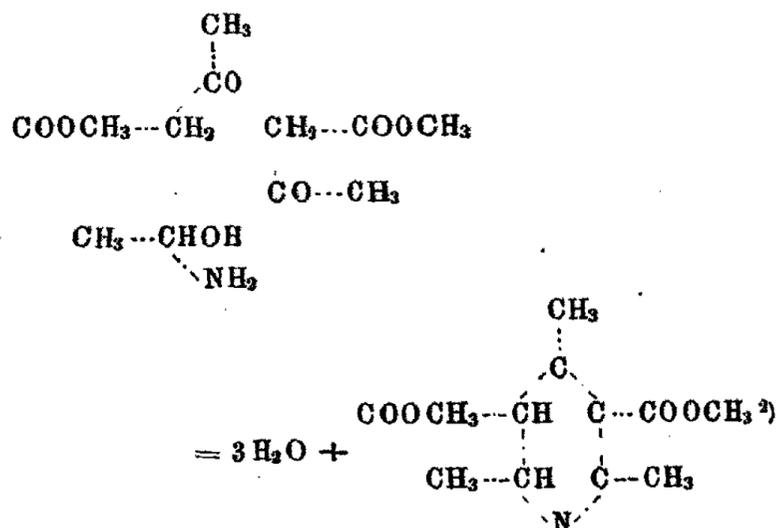
¹⁾ Ba = 136.8. S = 31.98. O = 15.96.

360. A. Hantzsch: Ueber die Condensation von Acetessigsäuremethyläther mit Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ergänzung zu meinen Untersuchungen über das Produkt der Condensation zwischen acetessigsäurem Aethyl und Aldehydammoniak¹⁾, welches entsprechend der Formel $C_5N \cdot \frac{(CH_3)_3}{(COOC_2H_5)_2} \cdot H_2$ als Collidindicarbonsäureäthylätherdihydriir aufzufassen ist, und als solches das Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Pyridinverbindungen geliefert hat, habe ich auch das Verhalten des acetessigsäuren Methyls gegen Aldehydammoniak untersucht, und bin hierbei, wie zu erwarten, zu ganz analogen Resultaten gelangt, so dass ich bezüglich der Details auf oben citirte Abhandlung verweisen kann.

Dihydrocollidindicarbonsaures Methyl erhält man durch Erhitzen von 2 Molekülen Acetessigsäuremethyläther mit 1 Molekül Aldehydammoniak im Sinne der Gleichung:



Die bei der Reaction auftretenden Erscheinungen sind denen ganz ähnlich, welche bei Anwendung des Aethyläthers sich zeigen, jedoch mit dem Unterschiede, dass eine sichtbare Wasserausscheidung hier

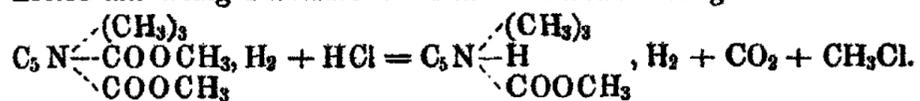
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 1 ff.

²⁾ In dieser Formel sind die Symbole der sogenannten Doppelbindungen zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen, deren Ort sich aus der Entstehungsweise des Körpers leicht ergeben würde, absichtlich weggelassen, weil es mir nach anderen, demnächst zu publicirenden Untersuchungen zweifelhaft geworden ist, ob die Condensation sich wirklich in der von mir früher als wahrscheinlich erachteten einfachsten Weise (Ann. Chem. Pharm. 215, 74) sich vollzieht.

nicht zu beobachten ist. Die Masse bleibt auch nach dem Erhitzen scheinbar homogen; ihre oft schwierig eintretende Erstarrung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beschleunigt. Der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Körper ähnelt der Aethylverbindung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse, Flüchtigkeit, Farbe und Fluorescenz durchaus; unterscheidet sich aber durch seinen bei 156° liegenden Schmelzpunkt von jener, die schon bei 131° sich verflüssigt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₇ O ₄ N
C	59.7	60.2 pCt.
H	7.1	7.1 »

Die bei dem Aethyläther durch Salzsäure unter geeigneten Bedingungen zu bewirkende Abspaltung eines oder beider alkylirten Carboxyle tritt auch beim Methyläther ein, und zwar beträchtlich leichter; besonders ist die Ausbeute an Dihydrocollidinmonocarbonsäuremethyläther viel bedeutender, dessen Bildung beim Erwärmen des Esters mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgt.



Auch die Oxydation durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung verläuft ganz analog; man erhält so Collidindicarbonsäuremethyläther,

$\text{C}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_3 \\ \diagup \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{array}$. Derselbe ist, im Gegensatz zu dem nicht erstarrenden Aethyläther, fest und schmilzt gereinigt erst bei 82°. Auch ist er in heissem Wasser so reichlich löslich, dass die Lösung beim Erkalten durch Abscheidung einer aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallmasse fast erstarrt, während beim Aethyläther bei gleicher Behandlung nur eine milchige Trübung auftritt. Bemerkenswerth ist andererseits aber auch, dass die freie Säure selbst nicht wesentlich leichter löslich ist, als ihr Methyläther. Der Siedepunkt liegt bei 285—287°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N
C	60.4	60.8 pCt.
H	6.3	6.3 »

Die Verbindung besitzt trotz ihrer neutralen Reaktion basische Eigenschaften; die Salze, welche sämmtlich sauer reagiren, krystallisiren meistens gut.

Das salzsaure Salz erhält man nach dem Lösen des Aethers in wenig heisser concentrirter Salzsäure beim Erkalten als seidenglänzende Masse, bei langsamem Verdunsten verdünnterer Lösungen in langen, glänzenden, luftbeständigen Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, und bei 99½° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N, HCl + 2H ₂ O
Cl	11.5	11.4 pCt.

Ueber Schwefelsäure verwittert es sehr langsam, aber vollständig, und schmilzt dann erst bei 142°. Ein so behandeltes Salz verlor 11.2 pCt. Wasser und enthielt dann 12.8 pCt. Chlor. Berechnet werden 11.5 pCt. Wasser und 12.9 pCt. Chlor.

Das Platindoppelsalz theilt mit dem des Aethyläthers die Eigenschaft schwierig auszufallen, einmal ausgeschieden aber in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich zu sein. Die lebhaft rothgelben Flitter schmelzen bei 200° unter Zersetzung. (Schmelzpunkt der entsprechenden Aethylverbindung 184°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{30}O_8N_2, H_2PtCl_6$
Pt	21.9	22.1 pCt.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates im ersten Augenblicke ölig, erstarrt aber fast momentan, während das betreffende Salz des Aethyläthers nur als Oel zu existiren scheint. Unter Wasser erhitzt, schmilzt es kurz vor dem Sieden, für sich erst zwischen 103—105°, und zersetzt sich rasch über 180°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in hellgelben feinen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4N, HAuCl_4$
Au	33.3	33.9 pCt.

Das Nitrat, dem Chlorhydrat sehr ähnlich und luftbeständig, schmilzt bei 104° und zersetzt sich langsam über 120°, indess ohne die stürmische Entwicklung rother Dämpfe, welche bei der entsprechenden Aethylverbindung, vom Schmelzpunkte 98°, bei gleicher Temperatur beobachtet werden. — Das Sulfat ist ebenfalls leicht in Wasser, aber kaum in Alkohol löslich.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte des Methylesters der Collidindicarbonsäure, seines Dihydrärs und seiner Salze mit denen des Aethyl-esters und der entsprechenden Derivate liefert eine Bestätigung der wohl ohne Ausnahme beobachteten Erscheinung, dass die Methylester schwieriger sich verflüssigen, als die entsprechenden Aethylester.

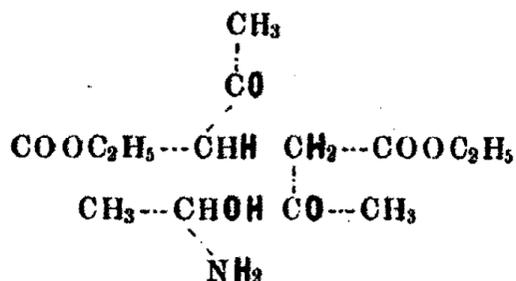
Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

361. A. Hantzsch: Ueber die Condensation von Acetessigäther mit Orthoamidophenol.

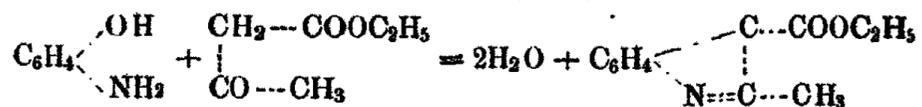
(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildung von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniak beruht nach meinen bisherigen Untersuchungen darauf, dass neben der Vereinigung zweier Moleküle Acetessigäther unter Wasseraustritt zugleich eine Abspaltung von Wasser zwischen diesen und dem Aldehydammoniak $CH_3 \cdots CH \begin{matrix} OH \\ \vdots \\ NH_2 \end{matrix}$ erfolgt, wobei das Hydroxyl

und das Amid desselben als wesentlich für die Möglichkeit einer derartigen Reaktion erscheinen. Man erkennt dies durch einen Blick auf beifolgendes Symbol, welches die Bildung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers versinnlicht, und in welchem die als Wasser austretenden Atome durch fetten Druck bezeichnet sind:



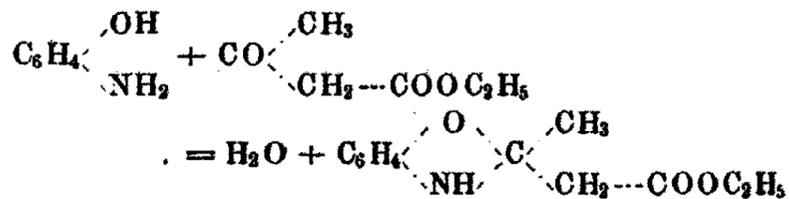
Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob an Stelle des Aldehydammoniaks nicht auch andere Körper, welche aber Hydroxyl und Amid an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, einer analogen Reaktion fähig seien. Diesen Bedingungen schien das Orthoamidophenol am besten zu genügen; es konnte möglicherweise, mit Acetessigäther im Sinne folgender Gleichung reagierend:



zur Bildung eines Carbonsäureäthers des Skatols oder eines Isomeren desselben führen.

Es hat sich indessen gezeigt, dass beide Körper zwar unter Wasserbildung mit einander reagieren; bei der Bildung dieses Condensationsproduktes tritt indess nur 1 Molekül Wasser aus, indem der Sauerstoff des Carbonyls mit dem einen Wasserstoff des Amids und dem des Hydroxyls sich vereinigt. Der so entstandene Körper sei in Ermangelung einer besseren Nomenklatur bezeichnet als

Anhydroorthoamidophenolacetessigäther; seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



und zwar einfach durch etwa viertelstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen beider Komponenten in einem unbedeckten Becherglase, ohne äusserlich wahrnehmbare Reaktion. Die meist sehr schwierig erstarrende zähe Masse wird nach dem Erkalten in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die sich

langsam abscheidende krystallinische Substanz wird von der schmierigen dunkelschwarzen Mutterlauge scharf abgepresst und wiederholt aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Die so erhaltenen dicken flächenreichen Prismen des Condensationsproduktes sind von den stets dabei zugleich auftretenden flachen Tafeln von unverändertem Amidophenol leicht durch mechanisches Auslesen zu trennen. Sie schmelzen bei 107—108° und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich.

	Gefunden			Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N
C	64.5	64.6	—	65.2 pCt.
H	6.9	7.2	—	6.8 »
N	—	—	6.4	6.3 »
O	—	—	—	21.7 »
				100.0 pCt.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Körper in seine Componenten zerfällt. Schon beim Kochen mit Wasser entweicht Acetessigäther und Orthoamidophenol bleibt zurück, welches an seiner charakteristischen Art zu sublimiren, seinem Schmelzpunkte und durch die Analyse als solches erkannt wurde.

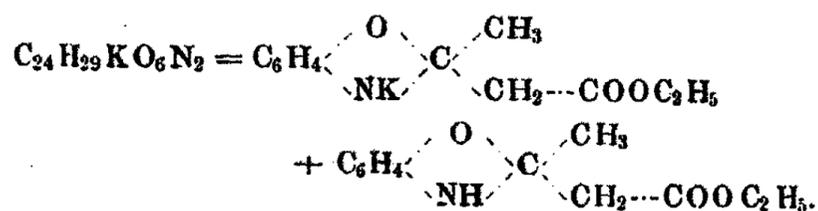
	Gefunden		Ber. für C ₈ H ₇ ON
C	65.5	—	66.0 pCt.
H	6.5	—	6.4 »
N	—	12.8	12.8 »

Noch leichter erfolgt die Zersetzung durch verdünnte Salzsäure; das zurückbleibende Chlorhydrat des Amidophenols ist sofort rein.

	Ber. f. C ₈ H ₇ ON, HCl	Gefunden
Cl	24.4	24.3 pCt.

Auch Alkalien wirken in ähnlicher Weise spaltend.

Das einzige Derivat des Condensationsproduktes, welches leicht erhalten werden kann, ist eine Kaliumverbindung, welche durch vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Kalilösung zu einer ebensolchen Lösung des hier behandelten Körpers als gelbweisser Niederschlag ausfällt. Derselbe reagirt, mit Wasser übergossen, stark alkalisch, und ist luftbeständig, wird aber schon bei 100° zersetzt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu der Formel:



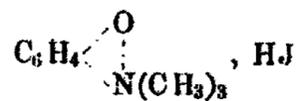
	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}KO_3N_2$
C	59.0 —	60.0 pCt.
H	6.1 —	6.1 »
K	— 8.1	8.1 »

Dass diese Kaliumverbindung, obiger Formel entsprechend, das Metall an Stickstoff gebunden enthält, beweist ihr Verhalten gegenüber Jodmethyl. Mischt man äquivalente Mengen des Condensationsproduktes und Kalihydrat, beide in alkoholischer Lösung, und giebt dann sofort Jodmethyl im Ueberschuss hinzu, so tritt nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neutrale Reaktion ein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen und durch Zusatz von wenig Aether vollkommen ausgefüllten Jodkalium ab, dampft auf dem Wasserbade ein, und nimmt mit heissem Wasser auf, wobei wiederum etwas Harz abfiltrirt werden muss. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit krystallisiren allmählich schöne Krystalle, welche aus der Länge nach zusammengewachsenen Prismen bestehen, saure Reaktion besitzen, und ausser durch diese Eigenschaften auch durch die Analyse als das von Griess¹⁾ dargestellte Orthotrimethylphenolammoniumjodid sich erweisen.

Die lufttrockenen Krystalle verloren das einem Molekül entsprechende Krystallwasser schon über Schwefelsäure

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.1	6.4 pCt.

und waren alsdann entsprechend der Formel



zusammengesetzt.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_{14}NOJ$
C	38.9	38.7 pCt.
H	verunglückt	5.0 »
T	45.2	45.5 »

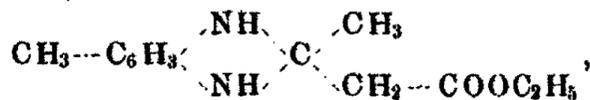
Um die Identität über jeden Zweifel zu erheben, wurde noch das halb-jodwasserstoffsaurer Salz dargestellt und analysirt, welches durch Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung des vorigen in schwerlöslichen weissen Nadeln niederfiel.

	Gefunden	Berechnet für
		$2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \\ \diagdown N(CH_3)_3 \end{array} + HJ$
J	29.6	29.5 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 246.

Durch die so nachgewiesene Entstehung der Phenolammoniumbase aus dem oben erwähnten Kaliumderivat, welche nach vorausgegangener Spaltung desselben in seine Componenten erfolgt ist, wird der Beweis geliefert, dass das Metall an Stickstoff, und nicht an Sauerstoff gebunden ist, mit anderen Worten, dass der ursprüngliche Körper kein Hydroxyl, sondern Imid enthält, denn in ersterem Falle hätte nicht die Phenol- sondern die Anisolammoniumverbindung entstehen müssen. Dass Hydroxyl in dem Condensationsprodukte nicht enthalten sein kann, weil dessen Wasserstoff für das Eintreten der Condensation nothwendig ist, geht auch schon daraus hervor, dass Acetessigäther mit Anilin bekanntlich keinen analogen Körper zu bilden vermag, sondern wie Oppenheim¹⁾ nachgewiesen hat, damit in Diphenylharnstoff, Alkohol und Aceton zerfällt.

Das hier behandelte Condensationsprodukt steht somit eher in einiger Beziehung zu den sogenannten Anhydrobasen, besitzt sein nächstes Analogon aber in einem von Ladenburg²⁾ aus Acetessigäther und Orthotolylendiamin dargestellten Körper von der ganz ähnlichen Formel,



welchem er auch bezüglich seiner Bildungsart und leichten Zersetzlichkeit vollkommen gleicht.

Leipzig, physikal. chem. Laboratorium der Universität.

362. A. Hantzsch: Zur Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezugnehmend auf die im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1607) erschienene Abhandlung der HHrn. R. Schiff und J. Puliti »Ueber die Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die Pyridingruppe«, habe ich an dieser Stelle die Erklärung abzugeben, dass ich mir die Untersuchung über die von mir aufgefundene Synthese von Pyridinderivaten noch für einige Zeit reservire. Wenn ich dies am Schlusse meiner ausführlichen Abhandlung (Ann. 215) nicht ausdrücklich hervorhob, so geschah dies, weil ich es bisher für selbstverständlich hielt, dass wenigstens für die nächste Zeit die weitere Bearbeitung eines

¹⁾ Diese Berichte IX, 1098.

²⁾ Diese Berichte XII, 953.

Gebietes demjenigen überlassen werden würde, der mit derselben begonnen habe. Dass diese meine Ansicht indess irrig ist, beweist die oben angeführte Abhandlung, welche, abgesehen davon, dass, statt der Aldehydammoniake selbst, solche in statu nascendi mit Acetessigäther condensirt worden, ein vollkommenes Corrolar zu der meinigen ist.

Da ich gegenwärtig mit dem Studium der Condensationsprodukte des Acetessigäthers beschäftigt bin, um hierdurch über die zur Bildung des Pyridinringes führende Reaktion einigen Aufschluss zu erhalten, so hatte nur Mangel an Zeit mich bisher verhindert, die nunmehr von den HHrn. Schiff und Puliti ausgeführte Condensation von Acetessigäther mit Benzaldehyd- und Furforolammoniak zu untersuchen. Und wiewohl ich in Folge dessen davon abstehe, so sehe ich mich doch unter diesen Umständen zu obiger Erklärung veranlasst, um eventuell weitere Collisionen zu vermeiden.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

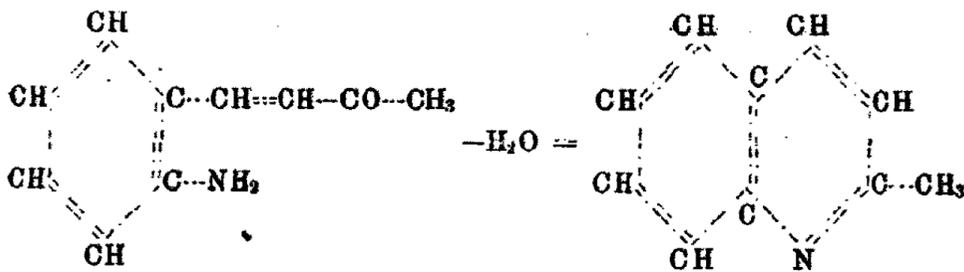
363. Viggo B. Drewsen: Ueber das α -Methylchinolin.

[Mittheilung aus der polytechnischen Lehranstalt zu Drontheim.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um einen Beitrag zur Bestimmung der verschiedenen Stellungen, die die Methylgruppe in den Lepidinen einnimmt, zu liefern, unternahm ich vor einiger Zeit das Studium des Orthonitrobenzylidenacetons wesentlich in Bezug auf Reduktion.

Dieses Keton, das zuerst von Baeyer und mir in reinem Zustande erhalten wurde, musste in Analogie mit der Darstellung des Tetrahydrochinolins aus dem Methylphenylketon von O. R. Jackson¹⁾ durch Reduktion das α -Methylchinolin liefern nach folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 889.

Diese Arbeit, die ich in München im Laboratorium des Herrn Professor Baeyer begonnen hatte und später wegen veränderter Lebensstellung aufgeben musste, habe ich in der letzten Zeit wieder aufgenommen und theile ich im folgenden meine Resultate mit, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, hauptsächlich um mir das Feld zu reserviren.

Das Orthonitrobenzylidenaceton wurde bekanntlich von Baeyer und mir¹⁾ durch Condensation von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge und Behandeln des Produkts mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Obwohl diese Darstellungsmethode sehr glatt verläuft und ein Produkt von grosser Reinheit liefert, eignet sie sich doch weniger zum weiteren Studium, weil der Orthonitrobenzaldehyd in grösserer Menge nicht leicht zu beschaffen ist.

Eine weit bessere Ausbeute erhält man durch Nitrirung des Benzylidenacetons, dargestellt nach der Methode von Schmidt²⁾. (Patentirt von der Anilinfabrik, Farbwerke in Höchst. D. R. P. 20255.)

Das Keton wird, in der fünffachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach und nach unter guter Abkühlung mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure vermischt. Nach beendeter Nitrirung wird die dicke braunrothe Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und die nach einiger Zeit fest gewordene Substanz mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge erhält man die Orthoverbindung, die in reinem Zustande bei 58—59° schmilzt.

Um das Methylchinolin darzustellen, reducirt man die Orthoverbindung am Besten mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Durch Uebersättigen mit Natronlauge und Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man das α -Methylchinolin als ein schweres hellgelbes Oel von chinolinähnlichem aber zugleich eigenthümlich brenzlichem Geruch.

In reinem Zustande siedet das Oel bei 240—241° (uncorr.), löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem und bildet mit den verschiedenen Säuren wohl charakterisirebare Salze.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gelbes in Wasser sehr schwer lösliches Doppelsalz, das aus heisser Salzsäure in schönen gelben Nadeln ohne Krystallwasser krystallisirt.

Das Platindoppelsalz wurde bei 105° getrocknet und analysirt.

0.2646 g gaben 0.3335 g Kohlensäure.

0.2646 g gaben 0.0769 g Wasser.

0.2992 g gaben 0.0843 g Platin.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

Berechnet für $(C_9H_9NCH_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	34.36	34.37 pCt.
H	2.86	3.22 »
Pt	28.28	28.17 »

Veranlasst durch das Verhalten des Chinaldins bei der Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure und mittelst übermangansaurem Kali geben Doebner und Miller¹⁾ diesem Körper die Formel des α -Methylchinolins. Wenn ihre Annahme richtig ist, so müsste das Lepidin aus dem Orthonitrobenzylidenaceton ebenfalls bei der Oxydation dieselben Körper geben.

In der That entsteht auch bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat ein Körper, der durch Schmelzpunkt, empirische Zusammensetzung und übriges Verhalten sich in jeder Beziehung wie die Acetylanthranilsäure, die aus dem Chinaldin bei ähnlicher Behandlung entsteht, verhält.

5 g Lepidin wurden durch Schütteln in einem halben Liter Wasser suspendirt und bei einer Temperatur von 70—80° mit 30 g übermangansaurem Kali langsam oxydirt. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die gewonnene Säure, deren Menge etwas weniger als die Hälfte des angewandten Lepidins betrug, wurde in wässriger Lösung mit wenig Thierkohle gekocht und krystallisirte beim Erkalten aus der filtrirten Lösung in hübschen, dünnen Blättchen oder Nadeln, die den Schmelzpunkt 179—180° zeigten.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid kein Doppelsalz.

Die aus Wasser umkrystallisirte und gereinigte Substanz wurde analysirt.

- I. 0.1855 g gaben 0.4097 g Kohlensäure.
0.1855 g gaben 0.0901 g Wasser.
II. 0.1509 g gaben 0.3330 g Kohlensäure.
0.1509 g gaben 0.0725 g Wasser.

	Ber. f. $C_9H_9NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.33	60.23	60.18 pCt.
H	5.03	5.39	5.33 »

Ein Versuch aus dem α -Methylchinolin durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure die α -Chinolincarbonsäure darzustellen,

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

wie Weidel aus dem Chinolepidin die Cinchoninsäure erhielt, misslang. Die grösste Menge des Lepidins blieb unverändert, und der oxydirte Theil schien eine tiefere Zersetzung erlitten zu haben.

In Bezug auf Oxydation zeigt also das α -Methylchinolin dieselben Eigenschaften, wie das Chinaldin.

Voraussichtlich wird es sich ähnlich verhalten gegen Salpetersäure und gegen Phtalsäureanhydrid (nach E. Jacobsen und C. L. Reimer) und hoffe ich demnächst über die Nitrochinolincarbonsäure und das Chinolingelb berichten zu können.

364. Oscar Jacobsen und F. Wierss: Ueber einige Derivate der Orthotoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Orthotoluylsäure, welche zur Gewinnung der hier zu beschreibenden Derivate diente, wurde nach der Weith'schen Methode aus Orthotoluidin dargestellt. Was den praktischen Werth der Senfölschwefelung betrifft, über welchen abweichende Angaben vorliegen, so bestätigte sich uns die Erfahrung, dass eine befriedigende Ausbeute nur dann erreicht wird, wenn man ganz oxydulfreies Kupferpulver anwendet. Wir wurden dahin geführt, das letztere unmittelbar vor seiner Verwendung nochmals im Wasserstoffstrome zu reduciren, es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten zu lassen und aus dieser direkt in das Senföl einzutragen. Die Ausbeute an völlig reiner, mit Wasserdämpfen destillirter und aus ihrem Calciumsalz wieder abgeschiedener Orthotoluylsäure betrug dann ungefähr 30 pCt. der aus dem Senföl berechneten Menge.

Bromorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot Br$. Die Orthotoluylsäure wurde in sehr überschüssigem Brom gelöst und das Brom nach mindestens 24stündiger Einwirkung schliesslich in der Wärme abgedunstet. Selbst bei viel länger fortgesetzter Einwirkung gelingt es nicht, alle Orthotoluylsäure in bromirte Säure überzuführen. Das aus der ammoniakalischen Lösung des Verdunstungsrückstandes durch Salzsäure gefällte Produkt ist ein Gemenge einer Monobromorthotoluylsäure mit unveränderter Säure. Die Trennung dieser Säuren gelingt nur höchst unvollständig durch fraktionirte Krystallisation der Calcium- oder Baryumsalze. Für die vollständige Reinigung muss man die bromirte Säure wiederholt aus grossen Mengen kalten Wassers krystallisiren, oder zweckmässiger ihre concentrirte ätherische Lösung

zunächst einer mehrmaligen fraktionierten Fällung durch Petroleumäther unterwerfen, wobei ebenfalls die Orthotoluylsäure bis zuletzt gelöst bleibt.

Bei den ersten Reinigungsoperationen stösst man regelmässig auf ein Gemenge, welches ziemlich scharf bei 120—122° schmilzt und dadurch den Schein erweckt, als wenn zwei bromierte Säuren entstanden wären. Die reine Monobromorthotoluylsäure schmilzt nämlich erst bei 167°¹⁾. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser. Aus letzterem krystallisiert sie sehr gut in ziemlich langen Nadeln. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Ihre Salze sind nicht gut krystallisierbar.

Das Baryumsalz, $(C_6H_4BrO_2)_2Ba + 5H_2O$, kann in warzenförmig vereinigten, leicht löslichen Blättchen erhalten werden.

Das weniger leicht lösliche Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen in dichten, strahlig krystallinischen Krusten ab, die lufttrocken $1H_2O$ zu enthalten scheinen. Die Lösung des Kaliumsalzes trocknet zu einer syrupdicken Flüssigkeit ein, ohne zu krystallisieren.

Bei gelindem Schmelzen der Säure mit Kaliumhydroxyd entsteht die Oxytoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{3}{OH}$. (S. die folgende Mittheilung.)

Nitroorthotoluylsäuren. Wird Orthotoluylsäure in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen oder mit nicht rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt, so fällt auf Wasserzusatz ein Gemenge von zwei Mononitrosäuren heraus, welches ziemlich scharf bei 145° bis 146° schmilzt. Der Schmelzpunkt 145° ist bereits von Fittig und Bieber²⁾ sowie von Weith³⁾ für das durch Nitrirung der Orthotoluylsäure entstehende Produkt beobachtet worden. Man kann die rohe Säure aus verdünntem Weingeist in anscheinend ganz homogenen, ziemlich langen, spiessigen Nadeln krystallisiert erhalten, man kann sie mit Wasserdämpfen fraktioniert destillieren, ohne dass wenigstens die Hauptmenge derselben ihren Schmelzpunkt änderte. Unveränderte Orthotoluylsäure ist nicht darin vorhanden. Die Analyse dreier verschiedener Proben der rohen und der einmal umkrystallisierten Säure ergab übereinstimmend 7.80—7.97 pCt. Stickstoff, während sich für Mononitrosäure 7.73 pCt. berechnen. Trotzdem liegt keine einheitliche

¹⁾ Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Schmelzpunktbestimmungen fast ganz eintauchend.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 245.

³⁾ Diese Berichte VI, 420.

Substanz vor. Man erkennt dies beim Schmelzen etwas grösserer Säuremengen im Kugelhörchen schon daran, dass ein erheblicher Antheil der Säure selbst über 160° ungeschmolzen bleibt. Deutlicher tritt es hervor, wenn man die Säure in Baryum- oder Calciumsalz verwandelt und die aus den krystallisirten Salzen wieder abgeschiedene Säure mit der aus der Mutterlauge gewonnenen durch Bestimmung der Schmelzpunkte vergleicht. Bei beiden Salzen häuft sich in den letzten Mutterlaugen eine im reinen Zustande erst bei 179° schmelzende Säure an. Kleine Mengen derselben lassen sich auf diesem Wege rein gewinnen, ein grosser Theil aber bleibt stets bei der wesentlich bei 145—146° schmelzenden Säure der ersten Salzkristallisationen zurück. Um eine vollständigere Trennung der beiden Nitrosäuren zu erreichen, muss man ihr Gemenge einer oft wiederholten fraktionirten Krystallisation aus heissem, sehr verdünntem (5—10procentigen) Weingeist unterwerfen, aus welchem sich die bei 179° schmelzende Säure zuerst ausscheidet. Der grösste Theil dieser Säure kann auf diesem Wege rein erhalten werden, während die bis zuletzt gelöst bleibende niedriger schmelzende Säure schliesslich in Calciumsalz verwandelt und aus diesem umkrystallisirten Salz wieder abgeschieden werden muss. Sie schmilzt dann constant bei 145°, besitzt also auffallenderweise denselben Schmelzpunkt, welchen trotz dem sehr erheblichen Gehalt an höher schmelzender Säure auch das rohe Gemenge der Nitrosäuren zeigt.

α -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Schmelzpunkt 179°. Selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erkalten scheidet sie sich aus Wasser in mikroskopischen, derben, durchsichtigen Prismen, aus sehr verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich. Die weit eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Das Calciumsalz bildet harte, spiessige Nadeln, die namentlich in der Hitze sehr leicht löslich sind und ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt sehr gut mit 1 Molekül Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln.

β -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Schmelzpunkt 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, auch in heissem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist leichter, als die vorige Säure; beim Erkalten in ziemlich langen Nadeln krystallisirend. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Das Baryumsalz ist demjenigen der α -Säure äusserst ähnlich und enthält wie dieses 2 Moleküle Wasser.

Das Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen oder beim Erkalten seiner Lösung in Krystallkrusten mit 2 Molekülen Krystallwasser aus. Seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur nicht sehr erheblich zu.

α -Amidoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Die α -Nitrosäure wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die freie Amidosäure aus ihrer in leicht löslichen, flachen Prismen krystallisirenden Salzsäureverbindung durch essigsäures Natrium abgeschieden. Sie ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Weingeist. Beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie durch die ganze Flüssigkeit in hübschen kleinen Prismen, die sich an der Luft bräunen. Schmelzpunkt 196° .

β -Amidoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, aus der heiss gesättigten Lösung in warzenförmigen Gruppen kleiner, glasglänzender Nadeln krystallisirend, die an der Luft allmählich braun werden. Schmelzpunkt 191° .

Die Constitution dieser Nitro- und Amidosäuren ergab sich aus der Ueberführung der letzteren in Oxytoluylsäuren. Hierbei lieferte die β -Amidoorthotoluylsäure eine bei 172 — 175° schmelzende, in der Kälte schwer, in der Hitze leicht lösliche Oxytoluylsäure, welche in wässriger Lösung durch Eisenchlorid hellbraun gefällt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° nicht gespalten wurde. Nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften konnte dies nur die im reinen Zustande bei 172° schmelzende Parahomometaoxybenzoësäure sein¹⁾, da die aus der α -Nitroorthotoluylsäure gewonnene Oxysäure sich als die bisher nicht bekannte Orthohomometaoxybenzoësäure (1, 2, 3) erwies. (S. die folgende Mittheilung.)

Dinitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Wird α - oder β -Nitroorthotoluylsäure in ein kaltes Gemisch von gleichen Volumen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und die Flüssigkeit nach 24 Stunden in Wasser gegossen, so erhält man in beiden Fällen eine und dieselbe Dinitrosäure, deren Constitution damit gegeben ist. Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in sehr langen, spröden Nadeln, die bei 206° schmelzen.

Sulfoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Erhitzt man Orthotoluylsäure mit der fünffachen Menge gewöhnlicher Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 41.

säure 2—3 Stunden lang auf 160°, so wird die kaum gefärbte Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Fügt man nur wenig Wasser hinzu und kühlt auf 0° ab, so erstarrt nach einiger Zeit das Ganze zu einer weichen, langfasrig krystallinischen Masse, von der sich die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils absaugen lässt. Die zurückbleibende Sulfoorthotoluylsäure ist in reinem Wasser äusserst leicht, in verdünnter Schwefelsäure weniger leicht löslich.

Ihr leicht lösliches Baryumsalz krystallisirt in weichen Krusten, die aus mikroskopischen, feinen Nadeln bestehen. Das Natriumsalz trocknet zu einer gummiartigen, hygroskopischen Masse ein.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert das Natriumsalz dieselbe Oxytoluylsäure, welche aus der α -Nitrosäure erhalten wurde.

Disulfoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot SO_3H \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Wird reine Orthotoluylsäure mit der vierfachen Menge krystallisirter Pyroschwefelsäure mehrere Stunden auf schliesslich 170° erhitzt, so entsteht ohne Entwicklung von schwefliger Säure und ohne erhebliche Bräunung die Disulfosäure. Ein Theil derselben scheidet sich nach vorsichtigem Zusatz von wenig Eis aus der schwefelsauren Lösung allmählich als eine aus mikroskopischen Nadeln bestehende, in reinem Wasser äusserst leicht lösliche Masse aus.

Das sehr leicht lösliche Baryumsalz trocknet amorph ein. Auch das Natriumsalz wurde nicht krystallisirt erhalten.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert dieses Natriumsalz nur eine einzige Dioxyorthotoluylsäure, die als Kresorsellinsäure bezeichnet werden mag.

Kresorsellinsäure, $C_6H_2 \cdot OH \cdot OH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Die möglichst concentrirte Lösung der Kalischmelze wird mit Salzsäure stark übersättigt, der ausgeschiedene Krystallbrei von Chloriden, sowie die Flüssigkeit mit grossen Mengen Aether wiederholt ausgeschüttelt und der ätherischen Flüssigkeit, nachdem die Hauptmenge des Aethers abdestillirt ist, die Dioxysäure durch kohlen-saures Ammoniak entzogen. Aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes krystallisirt nach Zusatz überschüssiger Salzsäure beim Erkalten die Kresorsellinsäure heraus. Wird die noch viel schwefligsaures Salz enthaltende ammoniakalische Lösung nur mit soviel Salzsäure versetzt, dass nicht diese, sondern nur schweflige Säure im freien Zustande vorhanden ist, so scheidet sich beim Erkalten nicht die freie Kresorsellinsäure, sondern ihr ebenfalls sehr gut krystallisirendes Ammoniaksalz aus.

Die Kresorsellinsäure löst sich bei 0° in 116 Theilen Wasser. In siedendem Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus sehr schön in langen, harten, glasglänzenden Nadeln. Alkohol löst die Säure sehr leicht. Die Lösungen reagiren sehr stark sauer. Die

Säure schmilzt ziemlich scharf bei 245° , wobei sie sich indess schon bräunlich färbt. Bei etwa 320° beginnt sie unter Aufschäumen zu verkohlen.

Eisenoxydsalze färben die wässrige Lösung der Säure schwarzbraun und werden dabei momentan zu Oxydulsalz reducirt. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in mässiger Wärme, alkalische Kupferlösung bei Siedhitze schnell reducirt.

Die Lösung der Kresorsellinsäure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich in der Kälte allmählich gelblich. Bei mässigem Erwärmen, schnell beim Erhitzen auf $90-100^{\circ}$ nimmt sie eine prachtvolle und sehr beständige fuchsinrothe Farbe an. Nach dem Verdünnen mit sehr viel Schwefelsäure giebt die rothe Lösung zwei starke Absorptionsstreifen im Grün. Bei stärkerer Färbung wird zunächst das Blau, bei noch intensiverer das ganze Spektrum bis auf einen Theil des Roth und Orange ausgelöscht. Die mit Schwefelsäure eintretende Reaktion ähnelt durchaus derjenigen der symmetrischen Dioxybenzoësäure, mit welcher die Kresorsellinsäure homolog ist. Beim Verdünnen der fuchsinrothen Schwefelsäurelösung mit Wasser färbt sie sich gelb. Grösserer Wasserzusatz fällt gelbe, amorphe Flocken, die sich in Alkalien mit höchst intensiver, goldgelber Farbe lösen.

Ammoniaksalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2 \cdot CO_2(NH_4) + 2H_2O$. In eiskaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich. Das Salz krystallisirt beim Erkalten ausgezeichnet schön in sehr grossen, derben, durchsichtigen Prismen, die schon unter 100° verwittern. Bei $150-155^{\circ}$ wird nicht nur alles Krystallwasser, sondern auch das Ammoniak vollständig abgegeben, so dass die reine Säure zurückbleibt.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst aus seiner dickflüssigen Lösung als harte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, warzige Kruste aus.

Mit der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes giebt salpetersaures Silber einen krystallinischen, aus sternförmig gruppirten Prismen bestehenden Niederschlag, schwefelsaures Kupfer erst allmählich einen hellgrünen Niederschlag, der aus feinen Nadeln besteht. Blei- und Cadmiumsalze geben keine Fällung, auch Eisenoxydulsalze weder Fällung noch Färbung.

Die Kresorsellinsäure ist mit keiner der bisher bekannten Homodioxybenzoësäuren identisch. Auf ihre in der oben gegebenen Formel ausgedrückte Constitution, d. h. auf die Metastellung beider Hydroxylgruppen zum Carboxyl wird man schon aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barytlösung schliessen dürfen. Bei stundenlangem Erhitzen der concentrirten Baryumsalzlösung mit überschüssigem Baryumhydroxyd auf 200° tritt keine Zersetzung ein. Durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $220-225^{\circ}$ wird ebenfalls keine Kohlensäure abgespalten, aber es scheidet sich hierbei

in dunkeln Flocken eine Substanz (Homoanthrachryson?) ab, deren rothbraune alkoholische Lösung namentlich nach Zusatz von etwas Alkali eine prachtvolle dunkelgrüne Fluorescenz zeigt. Ein sehr grosser Ueberschuss von Alkali färbt die Flüssigkeit unter Aufhebung der Fluorescenz intensiv purpurroth.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Kresorsellinsäure ein öliges Destillat, welches in der Kälte nur zum Theil zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die möglichst getrennte feste Substanz gab beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid ein Fluorescein, zeigte überhaupt alle Reaktionen des Resorcins mit Ausnahme der Brunner'schen Reaktion mit Nitrobenzol und Schwefelsäure. Sie verhielt sich hierin also durchaus wie das von Knecht ¹⁾ beschriebene Kresorcin. Ihre Menge war zu gering, um eine für die Schmelzpunktvergleichung genügende Reinigung zu gestatten.

Auch das Schmelzen mit Natriumhydroxyd, durch welches Barth und Schredor ²⁾ aus der symmetrischen Dioxybenzoesäure Resorcine gewannen, führte bei der Kresorsellinsäure nicht zu einer glatten Spaltung. Bei längerem Schmelzen in mässiger Hitze wird anscheinend die Methylgruppe oxydirt und eine mit Eisenchlorid sich rothviolett färbende Phenolsäure gebildet. In höherer Temperatur wird freilich Kohlensäure abgespalten, aber das aus viel Petroleumäther krystallisirte Produkt scheint nicht Kresorcine, sondern Resorcine oder ein Gemenge beider zu sein, insofern es jetzt ausser den übrigen Resorcine-reaktionen auch die von Brunner angegebene erkennen lässt.

365. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Univers.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Bromorthotoluylsäure wurde durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$, ferner aus der α -Nitroorthotoluylsäure durch salpetrige Säure, besser aus der Sulfoorthotoluylsäure durch Kalischmelzung die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ gewonnen, und endlich die letztere Säure in die zweite Oxyorthophthalsäure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ übergeführt. Damit sind die zehn mög-

¹⁾ Diese Berichte XV, 301, 1071.

²⁾ Diese Berichte XII, 1258.

lichen Oxytoluylsäuren und die sechs möglichen Oxyphtalsäuren sämtlich bekannt.

β -Metahomosalicylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot OH$. Diese aus der Bromorthotoluylsäure erhaltene Säure löst sich bei 25° in ungefähr 700 Theilen Wasser. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Aus der erkaltenden wässrigen Lösung scheidet sie sich in schönen, bis über 5 cm langen, baumförmig verwachsenen Nadeln, aus sehr verdünntem Weingeist ebenfalls in langen, feinen Nadeln aus. Die Krystalle sind wasserfrei. Sie schmelzen bei 168°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer aus langen, glasglänzenden Prismen bestehenden Masse. Mit Wasserdämpfen ist die Säure ziemlich leicht flüchtig. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird die Säure in Kohlensäure und Metakresol gespalten.

Ihr Calciumsalz ist äusserst leicht löslich und nicht krystallisirbar.

β -Orthohomometoxybenzoësäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Viel leichter als aus der α -Nitroorthotoluylsäure erhält man diese Säure durch gelindes Schmelzen der Sulfoorthotoluylsäure mit Kaliumhydroxyd. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, sehr gut in langen, glasglänzenden Nadeln, die bei 183° schmelzen.

Auch von kaltem Wasser wird sie ziemlich reichlich, von Alkohol und Aether sehr leicht, von Chloroform nur wenig gelöst. Sie lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren.

Durch Eisenchlorid entsteht nicht nur in den Lösungen ihrer Salze, sondern auch in der kalt gesättigten, wässrigen Lösung der freien Säure ein starker, hellbrauner Niederschlag. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° wird die Säure nicht verändert. Bei der Destillation mit Kalk gab sie ein Kresol, welches in der Kalischmelze Salicylsäure lieferte.

Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich. Es krystallisirt in Krusten, die aus durchsichtigen, spiessigen Prismen bestehen.

Wird eine der beiden hier beschriebenen Oxytoluylsäuren sehr anhaltend in mässiger Hitze mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so kann aus der angesäuerten Lösung der Schmelze mittelst Aether in geringer Menge eine leicht lösliche Säure ausgeschüttelt werden, die mit Eisenchlorid eine tief kirschrothe Färbung giebt. Zweifellos ist dies die zweite Oxorthophtalsäure. Zur Darstellung derselben eignet sich der bezeichnete Weg indess nicht, weil jene beiden Oxytoluylsäuren in der Kalischmelze auffallend leicht zerstört werden.

Um zu der bisher nicht bekannten β -Oxyorthophtalsäure zu gelangen, musste daher der Umweg der Methylierung eingeschlagen werden. Ich ging dabei von der leichter in grösseren Mengen zu beschaffenden β -Orthohomometaoxybenzoesäure aus.

Aus dem secundären Natriumsalz dieser Säure wurde durch Erhitzen mit Methyljodid auf 140° der Dimethyläther als ölige Flüssigkeit gewonnen und aus diesem durch Verseifen die methylierte Säure dargestellt.

Diese Methoxytoluylsäure, $C_6H_3(OCH_3).CH_3.CO_2H$, wird aus der heissen Lösung ihrer Salze durch Säuren als weiche, voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse ausgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem viel reichlicher löslich, aber immerhin erheblich weniger als die nicht methylierte Säure. Aus verdünnter wässriger Lösung erhält man sie in sehr langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt 146° . Eisenchlorid färbt die Lösung nicht.

Ihr Calciumsalz ist nur mässig leicht löslich und lässt sich daher vom demjenigen der nicht methylierten Säure leicht trennen. Es krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in kleinen Prismen, die sich beim Verdampfen der Lösung namentlich an der Oberfläche in harten Krusten abscheiden.

Die Oxydation dieser Methoxytoluylsäure geschah durch Erwärmen mit der doppelten Menge übermangansauren Kaliums in schwach alkalischer Lösung. Aus dem Filtrat wurde zuerst der kleine Rest unoxydirt gebliebener Methoxytoluylsäure, dann erst aus der sehr weit eingedampften Lösung die viel leichter lösliche Methoxyphthalsäure ausgefällt und ein weiterer Antheil der letzteren schliesslich durch Aether aus der Mutterlauge ausgeschüttelt.

Die β -Methoxyorthophtalsäure, $C_6H_3(OCH_3).CO_2H.CO_2H$, ist in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem ziemlich leicht löslich. Aus der sehr concentrirten Lösung ihrer Salze wird sie in mikroskopischen, kurzen Prismen gefällt. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, aber fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie schmilzt bei 160° , beginnt aber bei dieser Temperatur schon sich unter Aufschäumen in Anhydrid zu verwandeln.

Ihr Anhydrid erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse, bei 87° schmelzend, in Nadeln sublimirbar.

Mit Eisenchlorid giebt die Lösung der β -Methoxyorthophtalsäure eine gelbe, in viel Wasser lösliche Fällung. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt salpetersaures Silber einen voluminösen, käsigen Niederschlag, auch in heissem Wasser schwer löslich und daraus in mikroskopischen, rhombischen Blättchen krystallisirend. Schwefelsaures Kupfer fällt nicht. Essigsäures Blei giebt einen flockigen,

auch in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag, Chlorbaryum einen pulverigen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist. Die Reaktionen stimmen also ganz mit denen der von Schall ¹⁾ dargestellten α -Methoxyorthophtalsäure überein.

β -Oxyorthophtalsäure, $C_6H_3.OH.CO_2H.CO_2H$. Die Methoxyorthophtalsäure wurde kurze Zeit gelinde mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die mit Salzsäure fast neutralisirte Lösung der Schmelze auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, endlich der Aether abdestillirt und die Säure aus wenig heissem Wasser krystallisirt. Die neue Orthophtalsäure scheidet sich aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung allmählich als compacte, aus kurzen, derben, harten Prismen bestehende Krystallmasse aus. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die α -Oxyorthophtalsäure. Bei 17° wird sie von ungefähr 5 Theilen Wasser gelöst, in der Hitze noch viel reichlicher. Sehr leicht löst sie sich auch in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Petroleumäther. Die reine Säure scheint bei schnellem Erhitzen erst nahe über 200° zu schmelzen. Bei langsamem Erhitzen schmilzt sie unter Anhydridbildung schon viel niedriger, sehr langsam sogar schon, wenn man sie bei 150° zu trocknen versucht. Das dabei entstehende Anhydrid schmilzt bei etwa $145-148^\circ$. Es lässt sich nicht leicht rein gewinnen, da die β -Oxyorthophtalsäure sich in der Hitze sehr leicht in Phenol und Kohlensäure spaltet. Unter Umständen scheint als Zwischenprodukt auch Metaoxybenzoësäure zu entstehen.

Die Säure giebt, zum Unterschied von der α -Oxyorthophtalsäure, mit Eisenchlorid eine sehr beständige, intensiv kirschrothe Färbung, durchaus derjenigen ähnlich, die mit Oxyterephthalsäure u. s. w. erhalten wird.

Das Baryumsalz ist leicht löslich und wird nur undeutlich krystallinisch erhalten. Noch leichter löslich ist das Calciumsalz, dessen Lösung zu einer gummiartigen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Masse eintrocknet.

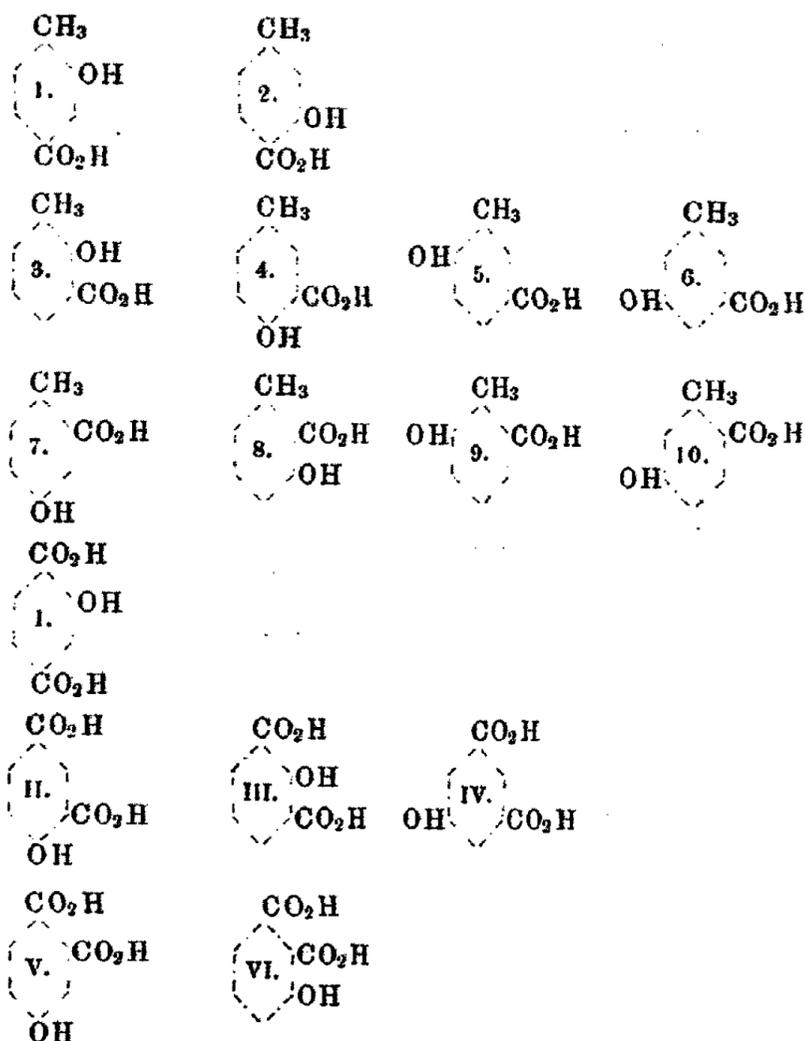
Die einigermaassen concentrirten Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid einen schmutzig braunrothen Niederschlag, der sich erst in grösseren Mengen Wasser oder auf Zusatz von etwas Salzsäure mit schön kirschrother Farbe auflöst. Die Färbung ist in Siedhitze beständig und wird erst durch starken Salzsäurezusatz aufgehoben.

Essigsaures Blei erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine amorphe Fällung, salpetersaures Silber einen flockigen, ebenfalls amorphen, in viel Wasser löslichen Niederschlag. In Siedhitze wird Silber reducirt. Schwefelsaures Kupfer färbt grün, ohne zu fällen. Alkalische Kupferlösung wird auch in Siedhitze nicht reducirt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 331.

Mit Resorcin auf 200° erhitzt, bildet auch diese Oxyorthophtal-säure ein Fluorescein. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bietet sie durchaus ähnliche Erscheinungen, wie die von Baeyer an der α -Oxyorthophtalsäure beobachteten.¹⁾

Da hiermit die Reihe der möglichen Oxytoluylsäuren und Oxy-phthalsäuren geschlossen ist, mögen diese hier, geordnet nach den nicht hydroxylierten Säuren, von denen sie sich ableiten, nochmals zusammengestellt und die betreffenden Literaturangaben angefügt werden:



1. α -Orthohomometaoxybenzoësäure. Flesch, diese Berichte VI, 481. — Rössler und v. Gerichten, diese Berichte XI, 705, 1587. — Hall und Remsen, diese Berichte XII, 1432.

¹⁾ Diese Berichte X, 1081.

2. α -Metahomosalicylsäure. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, 622. — Jacobsen, diese Berichte XI, 381, 573. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 777. — Schall, diese Berichte XII, 820.

3. Orthohomosalicylsäure. Kekulé, diese Berichte VII, 1006. — Ihle, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, 456. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 776. — Jacobsen, diese Berichte XI, 902. — Schall, diese Berichte XII, 819.

4. Parahomosalicylsäure. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, 622. — Ihle, Journ. pr. Chem. (2) 14, 456. — Jacobsen, diese Berichte XI, 377; Ann. Chem. Pharm. 195, 283. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 778. — Schall, diese Berichte XII, 821.

5. Orthohomoparaoxybenzoësäure. Tiemann u. Schotten, diese Berichte XI, 777. — Jacobsen, diese Berichte XI, 898. — Schall, diese Berichte XII, 819. — Remsen und Kuhara, diese Berichte XV, 951.

6. Metahomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Berichte XIV, 2357.

7. Parahomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Berichte XIV, 41. — J. und Wierss, Vorstehende Mittheilung.

8. β -Metahomosalicylsäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

9. β -Orthohomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

10. Metahomoparaoxybenzoësäure. Tiemann u. Schotten, diese Berichte XI, 778. — Schall, diese Berichte XII, 819. — Jacobsen, diese Berichte XIV, 40.

I. Oxyterephthalsäure. Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm. 121, 96. — Burkhardt, diese Berichte X, 144, 1273. — Jacobsen, diese Berichte XI, 381, 571, 573. — Barth, diese Berichte XI, 567. — Schall, diese Berichte XII, 832. — Tiemann und Landshoff, diese Berichte XII, 1336. — Fischli, diese Berichte XII, 621. — Hall und Remsen, diese Berichte XII, 1433.

II. α -Oxyisophtalsäure. Ost, Journ. pr. Chem. (2) 14, 103; 15, 301. — Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1571. — Jacobsen, diese Berichte XI, 374, 898. — Iles und Remsen, diese Berichte XI, 597. — Hasse, diese Berichte X, 2194. — Schall, diese Berichte XII, 833. — Ciamician, diese Berichte XIII, 1865.

III. β -Oxyisophtalsäure. Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1562. — Hasse, diese Berichte X, 2194. — Jacobsen, diese Berichte XI, 902. — Schall, diese Berichte XII, 832.

IV. γ -Oxyisophtalsäure. Heine, diese Berichte XIII, 491. — Lönnies, diese Berichte XIII, 705. — Beyer, diese Berichte XV, 2369.

V. α -Oxyorthophtalsäure. Baeyer, diese Berichte X, 1079. — Schall, diese Berichte XII, 834. — Tiemann und Landshoff, diese Berichte XII, 1337. — Jacobsen, diese Berichte XIV, 42.

VI. β -Oxyorthophtalsäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

366. Adolf Baeyer und Paul Becker: Paranitrobenzaldehyd und Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 25. Juli.)

Condensirt man Bittermandelöl mit Aceton bei Gegenwart von verdünnten Alkalien so bildet sich nach Claisen¹⁾ unter Wasserabspaltung das Methylketon der Zimmtsäure. Orthonitrobittermandelöl liefert dagegen nach Baeyer und Drewsen²⁾ bei gleicher Behandlung ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt — das Methylketon der Orthonitro- β -phenylmilchsäure —, welches erst durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Orthonitrocinnamylmethylketon übergeht.

Baeyer und Drewsen haben diesen auffallenden Unterschied in dem Verhalten des substituirten Aldehydes durch die Annahme erklärt, dass in beiden Fällen zuerst aldolartige Produkte gebildet werden, von denen aber nur das nitrirte eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um unter den Versuchsbedingungen existiren zu können, während das nicht nitrirte sofort 1 Molekül Wasser verliert. Es musste dabei aber dahingestellt bleiben, ob diese beständigmachende Wirkung der Nitrogruppe ihrer Anwesenheit allein, oder auch ihrer Stellung zuzuschreiben sei.

Die Beantwortung dieser Frage hat ein gewisses theoretisches Interesse, weil nach Baeyer und Drewsen's Versuchen in der Anwendung nitrirter Verbindungen ein Mittel gegeben ist, vergängliche Uebergangszustände festzuhalten, und es dabei von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob man zu diesem Zwecke sich immer der oft schwer darzustellenden Orthoverbindungen bedienen muss. Wir haben deshalb die Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton studirt und dabei gefunden, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2470.

²⁾ Diese Berichte XV, 2856.

Paranitro- β -phenylmilchsäuremethylketon.

Die Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton muss unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln geschehen, wie die der Orthonitroverbindung, weil sonst Verharzung eintritt.

Man löst 1 Theil Paranitrobenzaldehyd in 6—8 Gewichtstheilen Aceton und lässt, am besten in einer Kältemischung, so lange unter fortwährendem Umrühren eine einprocentige Natronlauge langsam hinzutropfen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch wird, wozu ungefähr 1.2 ccm Natronlauge für 1 g Aldehyd erforderlich sind. In Folge der durch die Kältemischung erzeugten niedrigen Temperatur scheidet sich während dieser Operation der Aldehyd zum Theil wieder aus. Man nimmt deshalb das Kölbchen aus der Kältemischung heraus und lässt es sich durch die Zimmertemperatur so lange erwärmen, bis die Nadeln verschwinden.

Nach genauem Neutralisiren mit Salzsäure destillirt man nun das Aceton ab und giesst das zurückbleibende Oel und die Chlornatriumlösung auf ein grosses Uhrglas. Das nach kurzer Zeit erstarrte Oel liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether grosse farblose Krystalle des Condensationsproductes von völliger Reinheit.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{11}NO_4$	I.	II.
C	57.41	57.25	— pCt.
H	5.26	5.34	— »
N	6.69	—	6.82 »

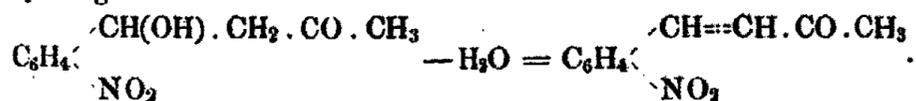
Der Körper hat sich also nach folgender Gleichung gebildet:



Das Paranitro- β -phenylmilchsäuremethylketon schmilzt bei 58°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und ist unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Kocht man das Condensationsproduct mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser, so geht es in Paranitrocinnamylmethylketon (Paranitrobenzylidenacetone) über, welches den Schmelzpunkt 110° hat und dem durch direktes Nitriren aus Benzylidenacetone dargestellten Product völlig gleich sieht. Die Analyse ergab:

	Ber. f. $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	62.82	62.92 pCt.
H	4.71	4.80 »

Also auch in der Parareihe findet sehr leicht eine Wasserabspaltung statt:



Schon durch ein gelindes Oxydationsmittel, wie Eisessig und saures chromsaures Kali geht das Condensationsprodukt in Paranitrobenzoësäure über, deren Schmelzpunkt zu 237° anstatt 240° gefunden wurde.

Von besonderem Interesse musste das Verhalten des Condensationsproduktes gegen Alkalien sein, da die entsprechende Orthoverbindung bei der Behandlung mit diesen Reagentien bekanntlich Indigo liefert.

Paranitrodicinnamylmethylketon.

Bringt man das oben beschriebene Milchsäureketon in wässriger oder alkoholischer Lösung ohne Vorsicht mit Kali- oder Natronlauge zusammen, so entsteht ein brauner, harziger Niederschlag neben Paranitrocinnamylketon. Bei Einhaltung folgender Bedingungen lässt sich dagegen ein glattes Resultat erzielen.

In eine Lösung der Substanz in viel heissem Wasser lässt man einen Tropfen einer 30 procentigen Kalilauge einfallen, rührt um, wartet einige Minuten, setzt dann wieder einen Tropfen hinzu und fährt damit fort, bis die anfangs entstandene weissliche Trübung einem citronengelben, krystallinischen Niederschlag Platz gemacht hat. Dieser wird abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt, aus welchem die neue Substanz sich in Form schwefelgelber, glänzender Blättchen abscheidet. Sie ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform sehr schwer, in Wasser und Ligroïn gar nicht, dagegen in Eisessig leichter löslich und schmilzt bei 254° .

Die Analyse derselben ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Paranitrocinnamylmethylketons übereinstimmen.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	62.82	62.81	62.88 pCt.
H	4.71	4.82	4.92 »
N	7.33	7.72	— »

Bei der Behandlung mit Eisessig und chromsaurem Kali liefert der Körper Paranitrobenzoësäure, woraus hervorgeht, dass die Nitrogruppe nicht an der Reaktion Theil genommen hat. Da ferner eine Betheiligung des Benzolkernes wegen der grossen Beständigkeit desselben im nitrirten Zustande unwahrscheinlich ist, so bleibt nur die Annahme einer Wasserabspaltung von der Seitenkette übrig, welche wegen der gänzlichen Verschiedenheit der Substanz von dem Paranitrocinnamylketon und ihrer grossen Schwerlöslichkeit offenbar von einer Condensation zwischen den Seitenketten begleitet wird. Ob diese Condensation zwischen 2 oder 3 Molekülen stattfindet, muss dahin gestellt bleiben, weil es uns nicht gelang, die Nitrogruppe auf

dem üblichen Wege zu entfernen. Wir haben indessen den Namen Paranitrodicinnamylmethylketon gewählt, um dem Körper wenigstens eine Bezeichnung zu geben.

Das Ergebniss des Studiums der Einwirkung von Alkalien auf das Paranitro- β -phenylmilchsäureketon ist daher schliesslich, dass diese ebenso wie Essigsäureanhydrid und kochendes Wasser eine Wasserabspaltung bewirken, jedoch mit dem Unterschiede, dass dabei zugleich eine Condensation stattfindet, während die zuletzt genannten Reagentien einfach Paranitrocinnamylmethylketon entstehen lassen. Eine Aehnlichkeit dieser Produkte mit dem bei der Einwirkung von Alkalien auf die entsprechende Orthonitroverbindung entstehenden Indigo ist nicht vorhanden, was seine Erklärung einfach darin findet, dass die Nitrogruppe in der Parastellung intakt bleibt, während sie in der Orthostellung ihren Sauerstoff auf die Seitenkette überträgt und damit unter Abspaltung von Essigsäure die dem Indigo eigenthümliche Atomgruppierung erzeugt. Wohl scheint aber der Vorgang in beiden Fällen im Anfangsstadium derselbe zu sein. Bei der Erzeugung von Indigo oder Indigoderivaten aus Nitrosubstitutionsprodukten, welche eine Seitenkette enthalten, kann man, wie an einem andern Orte gezeigt werden soll, stets nachweisen, dass entweder die Nitrogruppe oder die Seitenkette zuerst angegriffen wird. In diesem Falle lehrt das Verhalten der Paranitroverbindung, dass der Anstoss zur Indigobildung von der Wasserabspaltung der Seitenkette ausgeht, wodurch ein labiler Atomcomplex hervorgebracht wird, der zur Herstellung des Gleichgewichtes nicht auf die Seitenkette des eigenen oder fremden Moleküls, sondern auf die ihm mehr zusagende, in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe angewiesen ist.

367. A. Bernthsen und F. Bender: Zur Kenntniss des Acridins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

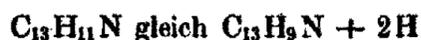
Die auf Grund kürzlich mitgetheilte Untersuchungen¹⁾ von uns für das Acridin aufgestellte Formel $C_{13}H_9N$ (statt $C_{12}H_9N$), nach welcher demselben die Constitution



zukommt, hat uns zu einer erneuten Prüfung der Ansicht geführt, welche über die Constitution des löslichen Hydroacridins von

¹⁾ Diese Berichte XVI, Heft 12.

Graebe und Caro¹⁾ ausgesprochen worden ist. Nach diesen Forschern ist, in unsere Formel übersetzt, zur Bildung des löslichen Hydroacridins für je ein Molekül Acridin ein Atom Wasserstoff erforderlich, wonach sich die Formel $C_{26}H_{20}N_2$ (früher $C_{24}H_{20}N_2$) ergeben würde. Indess ist es uns in Folge unserer Untersuchung des Phenylacridins, $C_{13}H_8(C_6H_5)N$ (gleich $C_{19}H_{13}N$), welches auf je ein Molekül bei der Reduktion zum Hydrophenylacridin zwei Atome Wasserstoff nimmt, wahrscheinlich geworden, dass die Reduktion des Acridins analog derjenigen erstgenannter Verbindung verlaufe, und dass demnach das lösliche Hydroacridin, welches wir im Folgenden kurzweg als Hydroacridin bezeichnen wollen, die Formel



besitze, woraus dann für es die Constitutionsformel



folgen würde.

Schon die von Graebe und Caro²⁾ mitgetheilten Analysen des Hydroacridins stimmen, wie bereits bemerkt, ganz leidlich zu dieser Ansicht. Indess haben die genannten Forscher das Acridin mit Natriumamalgam reducirt, während wir das Phenylacridin mit Zink und Salzsäure in seine Hydroverbindung übergeführt haben. Es war darum die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die beiden Hydroacridine einander nicht völlig entsprachen.

Wir haben uns nun zunächst überzeugt, dass die Wahl des Reduktionsmittels für die Bildung des Hydrophenylacridins gleichgültig ist, insofern als letzteres auch durch Natriumamalgam in warmer, alkoholischer Lösung aus dem Phenylacridin offenbar quantitativ entsteht.³⁾

Es hat sich fernerhin ergeben, dass das Acridin auch durch Kochen seiner salzsauren Lösung mit Zinkstaub in das Hydroacridin übergeführt werden kann. Das letztere kann durch Ausziehen des nach der Reduktion verbleibenden Zinkstaubs mit Alkohol leicht in krystallisirter Form gewonnen werden, und stimmt mit dem durch Natriumamalgam dargestellten Produkt, wie der besondere Vergleich zeigte, völlig überein. Es schmolz bei 168° (169° nach Gr. und C.).

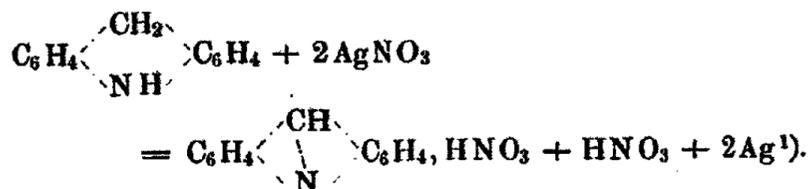
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

²⁾ l. c.

³⁾ Während bei der Reduktion des Acridins ausser dem (lös.) Hydroacridin noch das sog. unlösliche Hydroacridin, eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung entsteht, haben wir ausser dem Hydrophenylacridin bei entsprechender Behandlung des Phenylacridins keine analoge unlösliche Substanz als Nebenprodukt beobachtet.

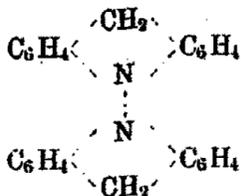
Ein unlösliches Hydroacridin scheint nach dieser Methode, wenn überhaupt, so doch nur in minimaler Menge zu entstehen.

Ausser diesen Argumenten sind wir aber nunmehr im Stande, einen direkten Beweis für die Gleichartigkeit der Constitution von Hydroacridin und Hydrophenylacridin zu erbringen, durch welchen die Formel $C_{13}H_{11}N$ für ersteres bestätigt wird. Wie die Hydrophenylverbindung wird auch das Hydroacridin in erwärmter alkoholischer Lösung durch Zufügen von wässriger Silbernitratlösung sofort unter Abscheidung metallischen Silbers zum Nitrat des Acridins oxydirt; das Metall schlägt sich dabei in Klumpen (nicht wie bei der Phenylverbindung als feines Pulver) nieder. Nach kurzem Erhitzen ist die gelb gewordene Flüssigkeit klar, worauf das Silber abfiltrirt und gewogen wird. Der quantitativ ausgeführte Versuch zeigte, dass auf 0.3709 g Hydroacridin 0.4256 g Silber gebildet wurden. Daraus berechnet sich, dass auf ein Molekül Hydroacridin, als $C_{13}H_{11}N$ gerechnet, zwei Moleküle Silbernitrat (gefunden 1.92 Moleküle) verbraucht worden sind, entsprechend der Gleichung:



Kurz nachdem unsere Abhandlung über die Acridine an die Redaktion dieser Berichte abgegangen war, erschien eine Mittheilung: »Zur Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins« von C. Riedel²⁾. Derselbe gelangt auf einem ganz anderen Wege

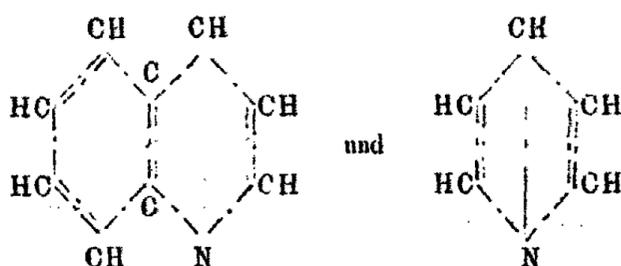
¹⁾ Die für das unlösliche Hydroacridin bekannten Thatsachen sind nicht ausreichend zur Beurtheilung seiner Constitution; jedoch scheint es uns, dass für es die Ansicht zutreffen wird, dass zwei Moleküle Acridin bei seiner Bildung unter Aufnahme je eines Wasserstoffatoms zusammentreten. Die folgende Formel:



die sich experimentell wird prüfen lassen (vielleicht auch durch die Silbernitratreaktion), oder eine derselben ähnliche würde den Eigenschaften der Substanz, insbesondere der leichten Ueberführbarkeit in Acridin in befriedigender Weise Rechnung tragen.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1609.

als wir, nämlich auf Grund der Bildung von β - statt γ -Benzochinolin-carbonsäure; zu derselben Vermuthung über die Constitution des Acridins, die sich uns aufdrängte und durch die Synthese des Acridins von uns erwiesen worden ist. Hr. Riedel zieht wie wir bezüglich des Chinolins und Pyridins die Möglichkeit in Betracht, dass diese Basen die Constitution



besitzen. Es ist nicht zu verkennen, dass diese Formeln durch die neue Formulirung des Acridins und des letzteren Ueberführbarkeit in Chinolin eine starke Stütze erhalten. Auch lassen sich die meisten Bildungsweisen des Pyridins und seiner Homologen (z. B. aus Amylnitrat, Acetylen und Blausäure, Aethylallylamin, Piperidin; des Picolins aus Acetamid und Glycerin) sowie des Chinolins und seiner Derivate, (z. B. aus Allylanilin, Acroleinanilin (Anilin und Glycerin und Schwefelsäure) Hydrocollidindicarbonsäure) gleich gut nach diesen wie nach den dem Kekulé'schen Benzolschema nachgebildeten Constitutionsformeln erklären. Einige Schwierigkeit macht hingegen bei Zugrundelegung obiger Chinolinformel die Erklärung der Umwandlung der Zimmtsäurederivate in solche des Chinolins, z. B. der Amidozimtsäure in Carbostryl¹⁾. Wiederum sehr zu Gunsten obiger Formeln spricht die Bildung von Oxypyridin aus Chelidonsäure, eine Reaction, welche kürzlich Lieben und Haitinger²⁾ verwerthet haben zur Stütze ihrer Ansicht, dass im Pyridin das Stickstoffatom an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sei³⁾. Aber wir sind — wie

¹⁾ Die hier entstehende Schwierigkeit lässt sich heben, ohne dass man zur Annahme molekularer Umlagerungen Zuflucht nehmen muss, wenn man bei genannten Reactionen eine vorübergehende Addition und dann Wiederabspaltung der Elemente der Chlorwasserstoffsäure oder des Wassers (H + OH) in Betracht zieht, ähnlich wie dies von Baeyer (diese Berichte XV, 2158) für die *o*-Amidophenylpropionsäure ausgeführt worden ist.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1262.

³⁾ Eine Synthese von Oxypyridin resp. von Derivaten desselben aus Aceton plus Ameisensäure, Oxalsäure plus Ammoniak, oder aus Aceton plus Diformamid erscheint nach den neuesten Untersuchungen der genannten nicht unmöglich.

auch aus dem Wortlaut unserer vorhergehenden Mittheilung ersichtlich — weit davon entfernt, auf Grund der bis jetzt bekannten Thatsachen positivere Schlüsse zu Gunsten einer der beiden in Betracht genommenen Anschauungsweisen über die Constitution der genannten Basen zu ziehen.

Heidelberg, den 23. Juli 1883.

368. A. Pöhl: Zur Lehre von den Fäulnissalkaloiden.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Untersuchungen über die Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn zur Erklärung einiger Erscheinungen des Ergotismus.

Epidemien, die in Folge der Ernährung mit ungesundem Brode entstanden, sind längst bekannt, wie auch ihr zeitweise höchst mörderischer Charakter. Die meisten Epidemien traten nach andauernden oder heftigen Regengüssen oder Ueberschwemmungen auf und man machte die Beobachtung, dass in den darauf folgenden Ernten viel Mutterkorn (das Sclerotium des Pilzes *Claviceps purpurea*) auftrat. Dieser Umstand gab wesentlich die Veranlassung im Genusse eines mutterkornhaltigen Brodes die Ursache der Epidemien zu erkennen.

Man unterscheidet in diesen Epidemien zwei verschiedene Formen; die mit Krämpfen verbunden die sogenannte Kriebelkrankheit — Ergotismus convulsivus und die gangränöse, genannt Mutterkornbrand — Ergotismus gangraenosus. In welche nahe Beziehung diese Krankheitserscheinungen zum Mutterkorn gestellt werden, ersieht man aus der wissenschaftlichen Bezeichnung der Krankheit. Der Ergotismus gangraenosus erscheint vorwiegend in Frankreich, in England und in der Schweiz; der Ergotismus convulsivus dagegen vorwiegend in Russland, in Deutschland und in Schweden. Doch zuweilen treten auch beide Formen in ein und derselben Gegend auf. In Russland tritt der Ergotismus besonders häufig in den nördlichen Gouvernements und im Gebiete des Wolgabassins auf; am häufigsten in den Gouvernements Wjatka, Kasan und Kostroma — und besonders heftig in den Jahren 1832 und 1837. Die Sterblichkeit war eine sehr bedeutende (1:1,75 bis 1:4); hauptsächlich erkrankten Kinder, deren Sterblichkeit fast um das 2fache grösser war, als diejenige der Erwachsenen. Meistens trat in Russland die convulsive Form des Ergotismus auf, mit Ausnahme vom Jahre 1832 im Nowgorodschen und 1863 im Simbirki-

sehen Gouvernement, wo sowohl die convulsive, wie auch die gangränöse Form beobachtet wurden und im Jahre 1834 im Lande der Don'schen Kosacken, wo die gangränöse Form vorwaltete.

In Folge des regnerischen Sommers des Jahres 1881 drohte Russland von neuem die Gefahr des Ergotismus und dieser Umstand gab dem Ministerium des Inneren, wie dem Kriegsministerium die Veranlassung eine besondere Commission unter dem Präsidium des Professor Leibmedicus v. Zdekauer einzusetzen zur allseitigen Untersuchung der Mutterkornfrage. Als Mitglied dieser Commission suchte ich in Nachstehendem die Erscheinung des Ergotismus vom chemischen Standpunkte aus in Erklärung zu bringen und unterwarf zu erwähntem Zwecke die Mehlfäulniss und die Einwirkung des Mutterkorns auf dieselbe nachstehender Untersuchung. Meines Wissens sind entsprechende chemische Untersuchungen bis jetzt nicht ausgeführt, den ersten ausführlichen Bericht über diese Untersuchungen machte ich der erwähnten Commission den 11. November 1882 und derselbe wurde in russischer Sprache veröffentlicht »Medicinskaja Biblioteka.« 1883. No. 2.

Die Veranlassung zur Ausführung der Untersuchung in erwähnter Richtung war ein eingehender historischer Bericht von Prof. von Eichwald über die Ergotismusepidemien, aus welchem sich ergibt, 1) dass das Auftreten der Epidemien in keinem direkten Verhältniss zum Gehalte des Mutterkorns im Roggen steht; 2) dass es bisher nicht gelungen sämtliche in verschiedenen Ergotismusepidemien beobachtete Erscheinungen auf experimentellem Wege an Thieren durch Einführung von Mutterkorn, sog. Sclerotinsäure u. s. w. hervorzurufen; 3) dass die Ergotismusepidemien stets unter Umständen aufgetreten sind, welche eine Fäulniss des Kornes bedingen mussten, und 4) dass der faulende mutterkornhaltige Roggen offenbar nur in gewissen Stadien seiner Zersetzung giftig wirkt; 5) dass die verschiedenen Formen des Ergotismus nunmöglich durch die Quantität des eingeführten Mutterkorns oder die Dauer des Gebrauches erklärt werden können.

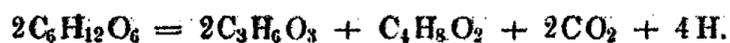
Schon im Jahre 1873 zur Zeit als ich einen systematischen Gang der chemischen Analyse des Roggen- und Weizen-Mehles und Kornes ausarbeitete¹⁾, fand ich, dass ein beträchtlicher Gehalt von Glycose in erwähnten Mehlsorten die Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Mehl erkennen lässt. Nachträglich fand ich²⁾, dass die Bildung der

¹⁾ А. Б. Нем. Систематический ходъ анализа ржаную и пшенично-серпа и екую С. Неудуръ. 1873.

²⁾ А. Pochl: Chem. Centralbl. 1874, 519; Pharm. Zeitschr. für Russland 1874. 321.

Glycose durch Einwirkung eines Fermentes, welches die äusseren Schichten des Kornes (Endocarpium und Periapern) einschliessen, auf die Stärkemehlkörner bei Gegenwart von Wasser bedingt wird. Fäulnis ohne Einwirkung von Feuchtigkeit ist nicht denkbar und somit stellt die Verwandlung eines Theiles der Stärke in Glycose eine derjenigen Erscheinungen dar, welche der Mehlfäulnis zukommen. Zur Bildung der Glycose gesellt sich nachträglich die Gährung derselben zu.

Im gegebenen Falle ist es meist die Buttersäuregährung, die die weitere Veränderung der Glycose bedingt und von Ausscheidung von Kohlensäure und Wasserstoff begleitet wird. Bei erwähnter Buttersäuregährung ist für uns von grösster Bedeutung die Bildung von Milchsäure und von Buttersäure:



Obwohl uns in vorliegender Untersuchung die Veränderung der Kohlenhydrate weniger interessirt, als die durch die Fäulnis bedingten Veränderungen der Eiweisskörper, so halte ich es doch für nöthig auf obigen Umstand aufmerksam zu machen, weil die Bildung der Milchsäure, wie aus Nachstehendem ersichtlich, einen wesentlichen Einfluss auf die Veränderungen der Eiweisskörper ausübt.

Die Eiweisskörper werden gewöhnlich von dem Moment als in Fäulnis übergegangen betrachtet, sobald dieselben unter Einwirkung von Alkalien leicht zerfallen unter Abspaltung von Ammoniak oder dessen Derivaten (Aminbasen).

Diese allgemein bekannte Erscheinung faulender Eiweisskörper ist bei Mehlprüfungen gar nicht genügend in Betracht gezogen. Man ersieht dies aus dem Umstand, dass die Bildung von Trimethylamin bei Behandlung des Mehles mit Aetzkali bis jetzt für ein charakteristisches Zeichen der Anwesenheit von Mutterkorn gehalten wird.

Dagegen haben mich meine Versuche überzeugt, dass ein Roggenmehl, welches aus ausgesuchten Roggenkörnern hergestellt war, folglich kein Mutterkorn enthielt, nach kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur, bei Behandlung von Aetzkali auch ohne Erwärmung Trimethylamin entwickelte. Die sich entwickelnde Menge desselben steigt mit zunehmender Fäulnis. Gleichzeitig überzeugte ich mich, dass aus Mehlmischungen mit bestimmtem Gehalt an Mutterkorn die sich entwickelnde Quantität von Trimethylamin bei Einwirkung von Aetzkali zu verschiedenen Zeiten verschieden und nicht proportional der Mutterkornmenge ist. Das Steigen der Trimethylaminmenge steht in Abhängigkeit zum Theil von der Quantität des Mutterkorns, zum Theil von der Zeitdauer der Aufbewahrung der Mischung von Mehl und Mutterkorn und zum Theil vom Fäulnis-

stadium derselben. Daraus ergibt es sich, dass das Auftreten von Trimethylamin bei Behandlung des Mehles mit Aetzkali durchaus kein Kriterium für die Anwesenheit von Mutterkorn ist. Darauf hat übrigens schon Wittstein verwiesen, indem er angab, dass auch andere Bestandtheile des Mehles das Auftreten des genannten Körpers bedingen können. Doch auch der Umstand, dass bei Einwirkung von Aetzkali auf Mehl das Auftreten von Trimethylamin unter Anderem auf Fäulniss des Mehles schliessen kann, ist, soweit mir bekannt, bis jetzt von Niemandem berücksichtigt.

Da die Arbeiten von Schützenberger constatiren, dass bei andauernder Einwirkung von Aetzkalkalien bei erhöhter Temperatur alle Eiweisskörper Spaltungsprodukte liefern, welche denjenigen der Fäulniss gleichen, so muss bei Ausführung obenerwähnter Versuche durchaus in Betracht gezogen werden die Concentration der Aetzkallösung, die Temperatur und die Dauer der Einwirkung des Alkali. Meine Versuche ergaben, dass ein aus ausgesuchtem Roggen frisch hergestelltes Mehl bei Einwirkung einer 0,5procentigen Lösung von Aetzkali, beim Erwärmen im Verlaufe einer halben Stunde auf dem Wasserbade keine merklichen Mengen Trimethylamin entwickelte; ein Mehl jedoch, welches selbst der geringsten Fäulnisseinwirkung unterworfen war, entwickelt unter gleichen Umständen eine merkliche Menge von Trimethylamin. Die Menge des Trimethylamins steht, entsprechend meinen Versuchen, in Abhängigkeit vom Fäulnisszustande des Mehles und steigt mit zunehmender Fäulniss. Nachstehende Versuche überzeugten mich übrigens, dass man auf besserem Wege die Mehlfäulniss beobachten kann.

Eine der wesentlichsten Erscheinungen der Veränderung der Eiweisskörper des Mehles, die bei der Fäulniss auftritt, oder richtiger gesagt derselben vorangeht — ist die Peptonbildung. Davon habe ich mich experimentell überzeugt und dieser Umstand erklärt mir jene Erscheinung, die ich schon 1873 bei erwähnter Ausarbeitung der Mehlanalyse beobachtete, dass frisches Mehl eine geringere Menge in Wasser löslicher Eiweisskörper enthält, als ein Mehl, das einige Zeit gelagert. Die Peptonbildung ist völlig erklärlich auf Grund der Beobachtungen, die ich angestellt habe¹⁾, in Hinsicht der Peptonbildung ausserhalb des Verdauungsapparates, bei welchen es sich ergeben hat, dass die meisten pflanzlichen, wie thierischen Gewebe unter gewissen Umständen peptische Wirkung äussern. Wie bereits erwähnt, bildet sich im Mehl schon vor dem Auftreten der äusseren Kennzeichen der Fäulniss eine bedeutende Menge von Glycose. Die Glycose unterliegt der Buttersäuregährung, wobei sich Milchsäure und Buttersäure bilden.

¹⁾ A. Pöchl: Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates u. s. w. St. Petersburg. 1882.

Wenn man nun den Umstand in Betracht zieht, dass die Milchsäure bei der Peptonisation der Eiweisskörper besser als die anderen in dieser Richtung untersuchten Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure u. s. w.)¹⁾ die Salzsäure ersetzt, so wird die Bildung von bedeutenden Peptonmengen um so erklärlicher.

Von grosser Bedeutung für die Lösung unserer Frage ist der Umstand, von dem ich mich vielfach überzeugt, dass Pepton ungemein leicht der Einwirkung der Fäulnis unterliegt. Die Veränderungen, die das Pepton bei Fäulnis einwirkung zuerst erleidet, bestehen 1) im Verlust des Rückverwandlungsvermögens²⁾ in fällbares Eiweiss, 2) im Verlust des optischen Drehungsvermögens und 3) in der Eigenschaft des ungemein leichten Zerfalles bei Einwirkung von Alkalien oder von unterbromig- oder unterchlorigsauren Alkalien. Das Pepton, welches obenerwähnte Veränderungen erlitten, habe ich Ptomopepton genannt³⁾ und man muss dasselbe als ein Fäulnisprodukt betrachten; doch das unveränderte Pepton darf nicht in die Fäulnisprodukte eingereicht werden. Wenn man sich den Fäulnisprocess als eine regressive Veränderung der Körper vorstellt, so kann man in dem unveränderten Pepton, welches Rückverwandlungsvermögen, Rotationsvermögen u. s. w. besitzt, unmöglich ein Fäulnisprodukt erkennen, wie solches in der Literatur vielfach geschieht.

Die Peptonbildung aus den Eiweisskörpern des Mehles bei Einwirkung von Feuchtigkeit unter günstigen Temperaturbedingungen ist eine Erscheinung, die schon vielfach von mir beobachtet war und daher stellte ich vergleichende Versuche an mit reinem Mehl und solchem, welches mit Mutterkorn versetzt war. Dabei ergab es sich, dass die Peptonbildung im Mehl, welches Mutterkorn enthielt, bei Fäulnisbedingungen viel grösser ist, als in reinem Mehl. Diese Erscheinung ist vollkommen erklärlich und bestätigt nur jenes meinerseits constatirte Faktum, dass die meisten pflanzlichen Gewebe, besonders aber dasjenige der Pilze bedeutende peptische Wirkung äussern. Zuerst machte ich diese Beobachtung an der Wirkung des Schimmels (*Penicillium glaucum*) auf Syntonin⁴⁾; im gegebenen Falle erfolgt die peptische Wirkung durch das Pilzgewebe des Sclerotium von *Claviceps purpurea* auf die Eiweisskörper des Mehles. Vergleichende Versuche haben

¹⁾ Maly: Chemie der Verdauungssäfte. Hermann's Handbuch der Physiol. V. Bd. I. Th., S. 72.

²⁾ A. Pöehl: Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons u. s. w., S. 83.

³⁾ A. Pöehl: Zur Lehre vom Pepton. Diese Berichte XVI, 1155.

⁴⁾ A. Pöehl: Ueber das Vorkommen u. d. Bildung d. Peptons u. s. w. Seite 66.

ergeben, dass *Claviceps purpurea* stärker peptisch wirkt, als *Penicillium glaucum*¹⁾).

Die Bildung des Peptons ist, wie erwähnt, ein wichtiges Moment, das dem Zerfall der Eiweisskörper unter Fäulnisseinwirkung vorangeht. Unter den Fäulnisprodukten der Eiweisskörper richtete ich meine besondere Aufmerksamkeit besonders auf die Fäulnissalkaloide, von denen ich in dem faulenden Mehl in weit grösseren Mengen antraf als anfangs zu erwarten war. Die Fäulnissalkaloide treten als Spaltungsprodukte vorwiegend bei der Fäulnis der Eiweisskörper auf und stellen Verbindungen dar, die viele gemeinsame Eigenschaften und Reaktionen mit Pflanzenalkaloiden besitzen. Da dieselben bis jetzt meist nur bei der Fäulnis und zwar derjenigen von Leichentheilen gefunden sind, so bezeichnet Selmi²⁾ dieselben als »Ptomaine«.

Im Jahre 1856 gelang es Panum (Virchow's Archiv Bd. 60, S. 328—352) ein Produkt aus faulendem Fleisch zu gewinnen, das er als putrides Gift bezeichnete und nachzuweisen suchte, dass die toxischen Eigenschaften dieses Körpers durch die chemischen Eigenschaften desselben bedingt sind. Darauf erschien eine Reihe von Arbeiten, die der Dorpater Universität entstammen; nämlich diejenige von Bergmann³⁾, Schmiedeberg und A. Schmidt⁴⁾. Letzterem gelang es einen krystallinischen Körper aus faulendem Fleisch und Blut zu gewinnen, den er Sepsin nannte. Desgleichen haben in Dorpat mit Fäulnisprodukten Petersen⁵⁾, Schmitz⁶⁾, Weidenbaum⁷⁾, Graebner⁸⁾ u. A. gearbeitet. Die grosse Bedeutung, welche diese Stoffe in der gerichtlich-chemischen Expertise haben, rief eine grosse

¹⁾ Die Angabe von Mayer (Die Lehre von den chemischen Fermenten oder Enzymologie. Dr. Adolf Mayer, Heidelberg 1882), dass das Mutterkorn keine giftige Wirkung besitzt, widerspricht vollkommen meinen Beobachtungen. Eine eingehende Beschreibung der entsprechenden extraintestinalen Peptonisationsversuche sind in meiner bereits erwähnten Arbeit beschrieben. Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates. St. Petersburg 1882. Die Erklärung des Widerspruchs liegt im Untersuchungsmodus.

²⁾ Selmi, diese Berichte VI, 142.

³⁾ E. Bergmann: Das putride Gift und die putride Intoxication. Dorpat 1868. — Contrablatt f. d. med. Wissenschaft, 1868, 397.

⁴⁾ A. Schmidt: Untersuchungen über das Sepsin. Dorpat. 1863.

⁵⁾ Petersen: Beiträge zur Kenntniss von dem Verhalten des putriden Giftes von faulendem Blute. Diss. Dorpat. 1869.

⁶⁾ Schmitz: Zur Lehre vom putriden Gift. Diss. Dorpat. 1867.

⁷⁾ Weidenbaum: Experimentelle Studien zur Isolirung des putriden Giftes. Diss. Dorpat. 1867.

⁸⁾ Graebner: Beiträge zur Kenntniss der Ptomaine. Diss. Dorpat. 1882.

Anzahl Arbeiten in dieser Frage hervor: Armand Gautier, F. Selmi, Th. Husemann, H. Hager, N. Nencki und Andere haben darauf nachgewiesen, dass die Ptomaine meist alkalische Reaktion aufweisen und viele gemeinsame Reaktionen mit den Pflanzenalkaloïden besitzen. Näheres über die Fäulnissalkaloïde als solche werde ich in der nächsten Mittheilung bringen.

Die Untersuchungen stellte ich an reinem Roggenmehl an, wie auch an solchem, dem Mutterkorn hinzugefügt war und unterwarf die Proben der Einwirkung von Feuchtigkeit. Hierbei ergab es sich, dass das mutterkornhaltige Mehl, den äusseren Kennzeichen nach dem Geruch u. s. w. zu urtheilen, schneller in den Fäulnisszustand übergeht, als das reine Mehl. In dem mutterkornhaltigen Mehl konnte ich auch schon vor dem Auftreten des Fäulnissgeruches Fäulnissalkaloïde, d. h. Ptomaine, nachweisen.

Da es sich aus der Literatur ergibt, dass die grösste Anzahl von Ptomainen in faulenden Leichen nach dem Verfahren von Stas-Otto bei der gerichtlich-chemischen Expertise gefunden sind, so benutze auch ich die Methode Stas-Otto.

Reines Mehl, wie auch mutterkornhaltiges wurden in grösseren Mengen der Fäulniss ausgesetzt und von Zeit zu Zeit wurden der faulenden Masse Proben entnommen, die nach Stas-Otto bearbeitet wurden. Ich erhielt hierbei sowohl aus der sauren, wie auch aus der alkalischen Aetherausüttelung, nach dem Verdunsten der Aetherlösung Rückstände, die sich zuweilen von flüssiger, zuweilen von halbflüssiger, wie auch fester Consistenz erwiesen; der Geruch war sehr verschieden, zuweilen erinnerte derselbe an Coniin, zuweilen war er widerlich süss aromatisch, zuweilen erinnerte er lebhaft an Weissdorn. Die erhaltenen Produkte gaben die allgemeinen Alkaloïdreaktionen und unterschieden sich den verschiedenen Stadien der Fäulniss entsprechend durch verschiedenes Verhalten gegen Fällungsmittel, wie auch gegen Farbenreaktionen.

Beim Ausschütteln der alkalischen wässrigen Lösung mit Chloroform, mit Benzin und mit Amylalkohol erhielt ich gleichfalls alkaloïdähnliche Körper, doch in relativ wesentlich geringerer Menge. Indem ich eine weitere Ausarbeitung dieser Frage in Aussicht habe, will ich hier nur über die erhaltenen Reaktionen im Allgemeinen berichten.

Die erhaltenen Produkte stellen ohne Zweifel eine ganze Gruppe verschiedener Verbindungen dar, welche viele gemeinsame Eigenschaften besitzen, doch da eine Trennung der einzelnen Körper und Isolirung derselben mir noch nicht gelungen war, so folgen hier nur die allgemeinen Reaktionen:

1. Kaliumquecksilberjodid bildet in mit Salzsäure angesäuerter Lösung farblose Niederschläge. Nach Verlauf von 24 Stunden konnte man sich in einigen Fällen von der krystallinischen Struktur des Niederschlags bei mikroskopischer Prüfung überzeugen.
2. Jod-Jodkalium bildet in der angesäuerten Lösung zuweilen flockige, zuweilen feinkörnige, rothbraune Niederschläge, welche in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich sind.
3. Phosphormolybdänsäure bildet in mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen gelbliche Niederschläge, welche bei mikroskopischer Prüfung sich als amorph erweisen. Die Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss färbt sich der Niederschlag anfangs blaugrün und löst sich alsdann unter Färbung der Flüssigkeit zuweilen in ein liches Blau oder in Grün. In den Anfangsstadien der Fäulniss beobachtete ich vorwiegend die blaue Färbung, während ich unter denselben Umständen bei weiter vorgeschrittener Fäulniss auch häufig die grüne Färbung erhielt. Beim Erwärmen des ursprünglichen Niederschlags, der auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure erhalten wird, verfärbt sich derselbe grün auch ohne Ammoniakzusatz.
4. Phosphorwolframsäure (nach Scheibler bereitet) bildet farblose Niederschläge, welche in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure sich nicht lösen. In Ammoniak lösen sich die Niederschläge leicht.
5. Gerbsäure giebt meist farblose Niederschläge.
6. Kaliumwismuthjodid bildet in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure gelbliche bis orangerothe Niederschläge. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag theilweise und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Der nach dem Erkalten sich ausscheidende Niederschlag ist zuweilen krystallinisch gefunden worden.
7. Kaliumkadmiumjodid bildet in den meisten Fällen anfangs farblose, später gelblich werdende Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Die Niederschläge nehmen zuweilen nach einiger Zeit krystallinische Struktur an. Die Fäulnissalkaloide, welche den ersten Stadien der Fäulniss entstammen, werden meist von Kaliumkadmiumjodid gefällt, während diejenigen der vorgeschrittenen Fäulniss meist nicht gefällt werden.
8. Quecksilberchlorid bildet in einigen Fällen Niederschläge, die allmählich krystallinisch werden, in anderen Fällen erwiesen sich die gefundenen Fäulnissalkaloide unempfindlich diesem Reagens gegenüber.
9. Platinchlorid giebt mit einigen Fäulnissalkaloiden Niederschläge häufig krystallinischer Natur, meist in Salzsäure löslich.
10. Goldchlorid bildet auch mit einigen Fäulnissalkaloiden Niederschläge; in einigen Fällen tritt Reduktion der Goldverbindung ein.

11. **Farbenreaktionen.** Fröhde's Reagens (concentrirte Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 0.01 g molybdänsaures Natron enthält) giebt mit Fäulnissalkaloiden sehr verschiedene Farbenreaktionen. Ein Fäulnissalkaloïd, welches ich sowohl aus saurer, wie auch aus alkalischer Aetherausüttelung erhielt, und zwar in der Sommerzeit sehr häufig, gab mit Fröhde's Reagens eine prachtvolle violette Färbung. Für das unbewaffnete Auge erscheint diese Färbung vollkommen gleich derjenigen von Morphinum unter denselben Bedingungen, bei spektroskopischer Prüfung jedoch ¹⁾ sind wesentliche Unterschiede vorhanden. Bei mittlerer Färbungsintensität waren im Spektrum die rothen Lichtstrahlen bis A absorbirt; darauf von A bis $C \frac{2}{3} D$ erhellt; von $C \frac{2}{3} D$ bis $D \frac{3}{4} E$ wiederum absorbirt und darauf erhellt bis $C \frac{1}{2} F$; der übrige Theil des Spektrums verdunkelt. Beim Vergleich dieses Absorptionsspektrums mit demjenigen von Morphinum ist der Unterschied evident, da letzteres ein einseitiges Absorptionsspektrum aufweist.

Dasselbe Fäulnissalkaloïd, welches die erwähnte violette Färbung mit dem Fröhde'schen Reagens giebt, wird durch concentrirte Schwefelsäure mit zweifach chromsaurem Kali blau-violet gefärbt, allmählich in grün übergehend. Concentrirte Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Brom ruft anfangs gar keine Färbung hervor, darauf erscheint eine röthliche Färbung.

Wie erwähnt habe ich oben erwähntes Fäulnissalkaloïd nur im Sommer erhalten und zwar sehr häufig; in den Winterversuchen dagegen war es mir nicht gelungen, dasselbe anzutreffen. Ich muss hier bemerken, dass bei mir in der Winterzeit die faulenden Versuchsobjekte manchem Temperaturwechsel ausgesetzt waren, da dieselben sich in einem Raume befanden, der leicht abkühlte und der nur am Tage geheizt wurde. Im Winter traf ich statt dessen vorwiegend ein Ptomain an, welches mit Fröhde's Reagens kirschrothe Färbung gab, die allmählich in braungrün, zuweilen in lichtiges Grün überging. Mit steigender Fäulniss stieg die Empfindlichkeit des Produktes erwähntem Reagens gegenüber. Wie erwähnt sind die Farbenreaktionen der erhaltenen Fäulnissalkaloïde sehr mannichfach, entsprechend den verschiedenen Umständen, unter welchen dieselben erhalten wurden. Da eine Isolirung der einzelnen Fäulnissalkaloïde, von denen wahrscheinlich mehrere gleichzeitig auftreten, mir bis jetzt nicht gelungen ist und die Farbenreaktionen, unter welchen ich viele spektroskopisch geprüft habe, doch nur dann diagnostischen Werth haben, wenn dieselben einem bestimmten Alkaloïd zukommen, so will ich die Mit-

¹⁾ A. Pochl: Anwendung optischer Hilfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittlung von Pflanzengiften. St. Petersburg 1876, p. 19.

theilung darüber bis auf eingehendere Ausarbeitung dieser Frage verlegen. Ich setze meine Arbeiten über Fäulnissalkaloide im Allgemeinen fort, und es ist mir zudem von der Regierung die Aufgabe ertheilt worden, die Mittel ausfindig zu machen, um die gerichtlich-chemische Expertise möglichst vor falschen Schlussfolgerungen zu schützen, die auf Verwechslungen von Pflanzenalkaloiden mit Fäulnissalkaloiden möglich sind.

Ein Umstand, den ich für wesentlich betrachte, besteht darin, dass ich an keinem der erhaltenen Fäulnissalkaloide optisches Rotationsvermögen beobachten konnte. Den Geruch von Fäulnissalkaloiden, der zuweilen an Weissdorn lebhaft erinnert und als solcher in der Literatur mehrfach Erwähnung findet, habe ich häufig beobachtet.

Aus oben erwähnten Reaktionen ersehen wir, dass wir es mit alkaloïdähnlichen Körpern zu thun haben. In meinem Bericht an die Commission (Medicinskaja Biblioteka 1883, No. 2) habe ich die meinerseits erhaltenen Reaktionen mit denjenigen, die für Ptomaine in der Literatur beschrieben sind, von Bence-Jones und Dupré, von Selmi, Rörseh und Fassbender, Hager, Schwanert, Liebermann u. s. w. in Parallele gestellt.

Um die Einwirkung des Mutterkorns auf die Fäulniss des Mehles im Allgemeinen zu untersuchen und die Beziehungen dieser Erscheinung zu der Bildung von Ptomopepton zu prüfen, stellte ich nachstehende Versuche an. Ausgehend von der Voraussetzung, dass alles Pepton bei fortschreitender Fäulniss in Ptomopepton sich verwandelt, um dann weiter zu zerfallen, und Ptomopepton von unterbromigsurem Natron unter Stickstoffabspaltung zerlegt wird, glaube ich diese Reaction verwerthen zu können, um annähernd den Zustand der Fäulniss des Mehles zu ermessen. (Pepton als solches, das die optischen Eigenschaften nicht eingebüsst hat und Rückverwandlungsvermögen besitzt, also unverändert ist, wird von unterbromigsurem Natron, wie ich mich überzeugt habe, nicht angegriffen.) Die Quantität des Stickstoffs, welche durch NaBrO aus dem wässrigen Auszuge des Mehles abgespalten wird, soll uns also ein Kriterium für das Stadium der Fäulniss bieten. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde in der Weise ausgeführt, wie Knop und Hüfner solches zur Harnstoffbestimmung vorgeschlagen haben. Die Bromlauge wurde in der Concentration angewendet, wie es Yoon zur Stickstoffbestimmung des Harnstoffs verwerthet. Zur Ausführung wurde der Yoon'sche Apparat benutzt, an welchem der untere Theil vergrössert ist, um das Einführen grösserer Mengen von Flüssigkeit zu ermöglichen.

Um gleichzeitig auch den Einfluss der Peptonisation zu prüfen, stellte ich 4 Reihen vergleichender Versuche an:

1. Angefeuchtetes Roggenmehl (1 : 2 Wasser) mit peptischem Ferment (aus Kalbsmagen) versetzt.
2. Angefeuchtetes Roggenmehl (1 : 2 Wasser) mit 5 pCt. Mutterkorn.
3. Angefeuchtetes Roggenmehl (1 : 2 Wasser) mit Schimmel.
4. Angefeuchtetes Roggenmehl (1 : 2 Wasser) ohne jeglichen Zusatz.

Die Bestimmung des durch NaBrO ausgeschiedenen Stickstoffs geschah in jedem Fall folgendermaassen: Eine nach Gewicht bestimmte Menge der faulenden Masse (annähernd 5 g) wurde mit einer bestimmten Menge Wasser 1 : 4 behandelt; der erhaltene Mehlbrei wurde filtrirt und 5 cem des resultirenden wässrigen Auszuges in den Yoon'schen Apparat eingeführt.

Zeit	Gewichtsprocentmenge des durch NaBrO ausgeschiedenen Stickstoffs in verschiedenen Stadien der Mehlfäulniss.			
	Mehl	Mehl mit Schimmel	Mehl mit Mutterkorn	Mehl mit peptischem Ferment
3. Tag	0.1316 pCt.	0.1671 pCt.	0.1933 pCt.	0.3762 pCt.
4. »	0.1527 »	0.2592 »	0.2909 »	0.3949 »
8. »	0.1989 »	0.2842 »	0.3157 »	0.4210 »
13. »	0.2196 »	0.3415 »	0.4269 »	— »
20. »	0.5259 »	— »	0.5662 »	0.7404 »

Bei Ausführung oben erwähnter Untersuchungen haben mich die HHrn. Candidaten der Chemie, W. Tobien und R. von Stern hilfreich unterstützt, und ich halte es für meine Pflicht, ihnen öffentlich meinen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Aus beistehender Tabelle und den erwähnten Untersuchungen lassen sich nachstehende Schlüsse ziehen:

1. Mutterkorn, wie auch Schimmelbildung rufen unter gewissen Bedingungen peptische Wirkung auf die Eiweisskörper des Mehles hervor und begünstigen den Fäulnisszerfall der Eiweisskörper.

2. Der Fäulnisszerfall der Eiweisskörper des Mehles ist direkt proportional der Peptonisation derselben.

3. In den ersten Stadien der Fäulniss ist der Fäulnisszerfall der Eiweisskörper im Mutterkornmehl grösser als im Mehl mit Schimmel oder reinem Mehl; am grössten ist der Fäulnisszerfall bei Einwirkung von peptischem Ferment; nach einiger Zeit steigert sich die Differenz in den Versuchsreihen und die Fäulnisseinwirkung des Mutterkorns nimmt relativ schnell zu.

4. Nach lang andauernder Fäulniss verringert sich allmählich die Differenz in der Fäulnisseinwirkung der verschiedenen Beimischungen zum Mehl.

Die jüngsten Arbeiten von Arm. Gautier und A. Etard (Compt. rend. 94, 1357—1360, 1504—1601), in welchen der Mechanismus der Fäulnis vom Fleische und der Ptomainbildung Gegenstand der Untersuchung ist, lassen gleichfalls ersehen, dass die Peptonbildung dem Auftreten von Ptomainen vorangeht.

Das Mutterkorn (das Mycelium von *Claviceps purpurea*) bedingt also durch peptische Wirkung eine Beschleunigung des Fäulnisprocesses im Mehl und mithin das Auftreten von Fäulnissalkaloïden. Obwohl die Fäulnissalkaloïde nicht leicht zersetzlicher Natur sind und als Uebergangsstufen des Fäulnisprocesses auch verschieden den Stadien und Bedingungen der Fäulnis entsprechend ausfallen, so ist doch ihre Gegenwart, wie oben erwähnt, leicht nachweisbar.

Nach Hiller¹⁾ gehören die specifischen Fäulnisgifte ihrer chemischen Beschaffenheit nach den Anfangsprodukten der Fäulnis an und seiner Meinung nach (l. c. S. 132) ist die Giftigkeit faulender Stoffe am grössten innerhalb der ersten Stadien fauliger Zersetzung, dagegen mit fortschreitender Putrescenz nimmt sie bis zu einem gewissen Grade ab.

Diese Erscheinung stimmt, meiner Ansicht nach, vollkommen mit dem chemischen Process des Fäulniszerfalles der Eiweisskörper überein. Die physiologisch toxische Wirkung der Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper wird die grösste sein zur Zeit, wenn die Produkte den chemischen Charakter der Alkaloïde besitzen, was, wie erwähnt, während der ersten Stadien der Fäulnis der Fall ist.

Aus der Literatur über die physiologische Wirkung der Fäulnisgifte kann man viele Angaben finden, welche eine Uebereinstimmung einiger charakteristischen Erscheinungen des Ergotismus aufweisen. Ich will hier in aller Kürze auf einige entsprechende Fakta verweisen.

Die putride oder septische Infektion äussert sich nach Hiller (l. c. S. 113—264) in mannigfacher Weise. Bei Einführung grösserer Mengen des Giftes in den Organismus tritt Erbrechen und Durchfall von dysenterischem Charakter auf. Bei grösserer Verdünnung oder geringerer Dosis des Giftes fehlt das Erbrechen, es tritt mässiger Durchfall auf, Körperkräfte und Körpergewicht nehmen rapide ab und häufig beobachtet man Zittern der Muskeln, was bis zu Convulsionen sich steigert. Hemmer, Schmidt und Petersen nehmen die Krämpfe und tetanischen Anfälle als die wesentlichen Erscheinungen bei der putriden Infektion an. Andererseits sind die Erscheinungen von Gangraen und Nekrose für putride Infektion charakteristisch. Wie nahe erwähnte Erscheinung sowohl zu der convulsiven wie auch zur gangränösen Form des Ergotismus stehen, ist leicht ersichtlich.

¹⁾ Hiller: Die Lehre von der Fäulnis. 1879, S. 76.

Aus allem Obenerwähntem kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass die Epidemie des Ergotismus durch Gebrauch von faulem Mehl mit Mutterkorngehalt bedingt wird und der grösste Theil der bösartigen Erscheinungen dieser Krankheit den sich bildenden Fäulnissalkaloiden zuzuschreiben ist. Das Mutterkorn wirkt dabei weniger direkt durch die ihm zukommenden physiologischen Wirkungen als vorwiegend indirekt, indem es ziemlich energische peptische Wirkung auf die Eiweisskörper des Mehles ausübt und damit die Bildung von Fäulnissalkaloiden befördert. Damit kann das Faktum, auf welches Prof. v. Eichwald hinweist, dass nämlich chronische Mutterkornvergiftungen nicht die Erscheinungen des Ergotismus zur Folge haben, erklärt werden. Der Docent der Pharmacologie, Dr. v. Aurep, ist jetzt mit den Beobachtungen der physiologischen Wirkung der von mir dargestellten Fäulnissalkaloide beschäftigt.

Die in Obenerwähntem ausgesprochene Ansicht über die nahen Beziehungen der Fäulnissalkaloide zu den Erscheinungen des Ergotismus wird noch dadurch unterstützt, dass die Epidemien, welche in der Lombardei in Folge von Genuss von faulem Mais auftreten, vieles Gemeinsame mit dem Ergotismus besitzen. Im faulen Mais fanden Th. Husemann (Pharm. Ztg. 1879, No. 46), Brugnatelli und Balbiano (Hager's Pharm. Prax. Ergbd. 1883, S. 89) alkaloidähnliche Körper mit toxischen Eigenschaften. Brugnatelli gelang es einen Körper aus faulem Mais zu gewinnen, der angeblich alle chemischen und physiologischen Eigenschaften des Strychnins besitzt.

Auf dem Mais kommt *Claviceps purpurea* nicht vor; doch wurde auf dem Mais unter oben erwähnten Umständen ein Schimmelpilz beobachtet. Bei den Epidemien in der Lombardei ist die Einwirkung des Mutterkorns ausgeschlossen, doch meine Versuche beweisen, dass auch die Schimmelpilze die Eigenschaft besitzen, Pflanzeneiweisskörper zu peptonisiren und damit den Zerfall der letzteren unter Bildung von Fäulnissalkaloiden ermöglichen.

Bei Berücksichtigung des oben Erwähnten drängt sich die Frage auf, warum findet solcher Fäulnisszerfall der Eiweisskörper so häufig im Mais und im Roggen statt und warum sind solche Erscheinungen in Kartoffeln, in Erbsen, im Weizen u. s. w. nicht bekannt? Meiner Ansicht nach steht solche Erscheinung in direkter Beziehung zu einer der vorläufigen Bedingungen, welche die Peptonisation der Eiweisskörper beeinflussen. Die Erscheinung steht nämlich in Zusammenhang mit der Glycosebildung aus der Stärke; denn von der Menge der Glycose hängt die Quantität der sich bei der Gährung derselben bildenden Milchsäure ab, welche die Peptonisation wesentlich beeinflusst. Die Stärke verschiedener Pflanzen verhält sich unter gleichen Bedingungen sehr verschieden der Einwirkung des diastatischen Fermentes gegenüber. So fand z. B. Hammarsten (Hermann's Handb. d. Phy-

siologie V. Bd., I. Th.; Maly, S. 36), dass die Glycosebildung unter gleichen Bedingungen bei Einwirkung von Speichel stattfindet bei:

Kartoffelstärke	nach	2—4 Stunden,
Erbsenstärke	nach	1 $\frac{1}{2}$ —1 Stunde,
Weizenstärke	nach	$\frac{1}{2}$ —1 Stunde,
Gerstenstärke	nach	10—15 Minuten,
Haferstärke	nach	5—7 Minuten,
Roggenstärke	nach	3—6 Minuten,
Maisstärke	nach	2—3 Minuten.

Aus der Tabelle ist der bedeutende Unterschied recht ersichtlich, den Mais- und Roggenstärke im Verhältniss zu Weizen, Erbsen und Kartoffelstärke in der Fähigkeit sich in Glycose zu verwandeln, aufweisen. Maly (ibid. S. 36) erklärt solche Unterschiede damit, dass die ungleiche Entwicklung der Cellulose einen ungleichen Widerstand für das Eindringen des diastatischen Fermentes bedingt, also Differenz im Quellungsvermögen.

Oben erwähntes Verhalten der Erbsenstärke in Hinsicht der Glycosebildung erklärt uns auch die Erscheinung, warum die Bildung von Fäulnissalkaloïden in der Erbsenwurst, die sonst die günstigen Momente dazu bietet, keine gewöhnliche Erscheinung ist und meines Wissens auch nicht beobachtet wurde.

Die wesentlichsten Momente, welche die Bildung von Fäulnissalkaloïden in mütterkornhaltigem Roggenmehl bedingen, sind somit nachstehende:

1. Die Verwandlung der Stärke in Glycose.
2. Gährung der Glycose unter Bildung von Milchsäure.
3. Peptonisation der Eiweisskörper durch peptische Einwirkung des Myceliums von *Claviceps purpurea* in Gegenwart von Milchsäure.
4. Uebergang des Peptons zu Ptomopepton und Zerfall unter Bildung von Fäulnissalkaloïden.

Die Fragen, ob durch die Einwirkung von *Claviceps purpurea* der Zerfall der Eiweisskörper qualitativ beeinflusst wird und welche Rolle hierbei die Vertreter verschiedener Genera von Spaltpilzen spielen, versuche ich in weiteren Untersuchungen zu erörtern; desgleichen bin ich augenblicklich mit der Frage der Fäulnissalkaloïde im Allgemeinen beschäftigt und werde in nächster Zeit darüber Mittheilung machen.

St. Petersburg, 6./18. Juni 1883.

369. J. Wieland: Ueber Indicatoren für Alkalimetrie.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Seit einiger Zeit beschäftigt mich eine vergleichende Untersuchung der Indicatoren für Alkalimetrie. Dieselbe ist zum Theil überholt worden durch eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von Robert Thomson (Chem. News, vol. 47, No. 1216 und 1217; diese Berichte XVI, 976). Thomson's Versuche gingen insofern weiter als die meinigen, als er das Verhalten der Indicatoren auch bei Gegenwart von Salzen und verschiedenen organischen Säuren prüfte, andererseits aber hat er weniger Indicatoren als ich, nämlich nur Lackmus, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthaleïn in Untersuchung gezogen, so dass nachfolgende Notiz vielleicht noch einiges Interessante zu bieten vermag.

Von Miller¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass eine wässrige Lösung von Tropäolin 00 bei einer grossen Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren unempfindlich ist gegen Kohlensäure, daher die Titration in der Kälte gestattet. Die Unempfindlichkeit des Tropäolins gegen fast alle organischen Säuren, ferner gegen neutrale Metallsalze hat diesem Farbstoffe eine weitere Verwendung gesichert. Was indess seine Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren betrifft, so ist ihm hierin die Lackmustinktur überlegen. Lunge²⁾ hat nun eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen auf ihre Verwendung zu Indicatoren untersucht und im Methylorange einen Indicator gefunden, der bei gleichem Verhalten wie Tropäolin dasselbe an Empfindlichkeit weit übertrifft. Ich habe nun noch weitere Azofarbstoffe verglichen und auch früher empfohlene Indicatoren in das Bereich meiner Untersuchung gezogen. Diese hat ergeben, dass Aethylorange der empfindlichste aller Indicatoren ist.³⁾ Es übertrifft sowohl an Schärfe des Farbenwechsels als auch an Empfindlichkeit noch das Methylorange, vor allem aber die Lackmustinktur. Das Aethylorange verwende ich in Lösung von 0.05 pCt., wovon 2 Tropfen zur Färbung von circa 50 ccm genügen.

Ich stelle die von mir geprüften Indicatoren ihrer Güte nach geordnet zusammen, wobei Empfindlichkeit und Schärfe des Uebergangs in gleicher Weise berücksichtigt sind. Die Empfindlichkeitsangaben bedeuten die Anzahl von Cubikcentimetern Hundertstel Normalalkali oder Säure, welche zur Erzielung des Uebergangs in circa 50 ccm Flüssigkeit nöthig sind. Bei Phenolphthaleïn, Nitrophenol, Flavescin, Eupittonsäure und den Rosolsäuren tritt die betreffende Färbung zwar schon nach Zusatz weniger Tropfen ein, verschwindet aber wieder.

¹⁾ Diese Berichte XI, 460.

²⁾ Diese Berichte XI, 1944.

³⁾ Fast noch empfindlicher ist das alizarinsulfosaure Natron, das aber nur bei Titration von Carbonaten einen schönen Uebergang zeigt.

Name	Uebergang bei Titirung von Alkali mit Säure	Empfindlichkeit gegen	
		Säure	Alkali
I. Gegen Kohlensäure unempfindlich.			
Aethylorange	orange in rosa	0.3 — 0.5	—
Methylorange	gelb in orange	0.3 — 0.5	—
Phenacetolin	gelb in rosa	0.8 — 1.0	—
Alizarinsulfosaures Natron	braunroth in gelbgrün	0.3	0.3 Na ₂ CO ₃
Cochenille	bei KOH von roth in orange	0.1	0.6
Tropäolin OO	bei Na ₂ CO ₃ von roth in gelb	—	0.3
Fluorescän	blauroth in gelbroth gelb in orange verliert die Fluorescenz	—	wenig empfindlich
II. Gegen Kohlensäure empfindlich.			
Nitrophenol	gelb in farblos	—	0.5
Phenolphthaläin	blau in farblos	—	1.5 — 2.0
Flavescin	gelb in farblos	—	0.5 — 1.0
Alizarin	blauroth in gelb	0.3	—
Lackmus nach Kretschmar	blau in gelbroth	0.5	—
Pararosaensäure	roth in gelb	—	0.6
Eupitonensäure	blau in braunroth	—	0.9
Rosaensäure	blauroth in roth	—	0.6

Die zusammengeklammerten Indicatoren stehen sich in Bezug auf Schärfe des Uebergangs nahe.

Genauere Details über die einzelnen Indicatoren mit Beleganalysen folgen in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chemie.

Die untersuchten Farbstoffe verdanke ich der Güte der HHrn. Dr. Caro und Dr. O. Witt.

München im Juli. Laboratorium der techn. Hochschule.

370. Oscar Miller: Ueber den Nachweis der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen des Hrn. Wieland habe ich versucht, die Azofarbstoffe zum Nachweis der freien Schwefelsäure neben Thonerdesulfat zu benutzen, denn Jedermann weiss, dass es für den Papierfabrikanten von grosser Wichtigkeit ist, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu constatiren. Dieselbe zerstört nicht nur das Ultramarin, sondern scheidet auch, wenn in nennenswerthen Quantitäten vorhanden, aus dem Leim feine Harztheilchen aus, die im Papier als durchsichtige Flecken erscheinen.

Lunge hat, wie es scheint, die von von Miller angegebene Reaktion des Tropäolins 00 auf den Nachweis der freien Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde angewendet (chem. techn. Repertorium 1878, p. 439; Chem. Industrie I, 415). Nähere Angaben von ihm hierüber sind mir jedoch nicht bekannt geworden. Ich habe das Verhalten von Tropäolin, Methyl- und Aethylorange mit den bisher vorgeschlagenen Reaktionen des Blauholzes (Gieseke, Dingler's Journal 183, 43; Zeitschrift für analytische Chemie VI, 253; Feichtinger, Dingler's Journal 247, 218—220), des Ultramarinpapiers (Stein, Zeitschr. für analyt. Chemie V, 289) u. s. w. verglichen.

Meine Versuche haben ergeben, dass unter allen bekannten Reaktionen die des Methylorange nicht nur den sichersten Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde gestattet.

Ich konnte mit diesem Indicator noch 0.01 g freie Säure im Liter (neben 0.6450 g schwefelsaurer Thonerde) und sogar die Dissociirung der schwefelsauren Thonerde beim Kochen ihrer wässerigen Lösung nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Säure zog ich diese von der schwefelsauren Thonerde kalt mit Alkohol aus, verdampfte den alkoholischen Auszug auf dem Wasserbade bei sehr kleiner Flamme

bis beinahe zur Trockne¹⁾, nahm mit kaltem Wasser auf und titrirte mit $\frac{1}{10}$ Norm. Aetzkali und -Säure auf Rosa.

0,7 g reines neutrales $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst in 8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure, wurden mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, das Filtrat abgedampft, mit Wasser aufgenommen und titirt. Zur Neutralisirung der freien Säure waren 7,9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali erforderlich. Drei ausgeführte Analysen einer Thonerde des Handels ergaben 1,80 pCt., 1,90 pCt. und 1,87 pCt. freie Säure.

Tropäolin wird durch neutrale schwefelsaure Thonerde nicht verändert, ist dagegen gegen freie Säure zu unempfindlich.

Aethylorange ist gegen freie Säure am empfindlichsten, wird aber auch schon durch neutrale schwefelsaure Thonerde rosa gefärbt, so dass die weitere Veränderung durch freie Säure nicht mehr deutlich erkennbar ist.

Methylorange ist desgleichen ausserordentlich empfindlich gegen freie Säure, wird aber durch reine neutrale schwefelsaure Thonerde nicht rosa, sondern nur orange gefärbt, so dass die Veränderung in rosa durch freie Säure leicht zu erkennen ist.

Die übrigen bisher angewendeten Reaktionen eignen sich weniger gut.

Die Reaktion von Giseke mit Blauholzabkochung hat den Fehler, dass sie nicht augenblicklich, sondern erst nach 2—3 Minuten eintritt.

Die Stein'sche Probe mit Ultramarinpapier ist zu unempfindlich.

Der Nachweis durch Abdampfen mit Zuckerlösung auf dem Wasserbade ist wegen der, wenn auch in sehr geringem Maasse auftretenden, Dissociirung ein unsicherer.

Genauere Details werde ich an anderer Stelle folgen lassen.

München. Mitte Juli 1883. Chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

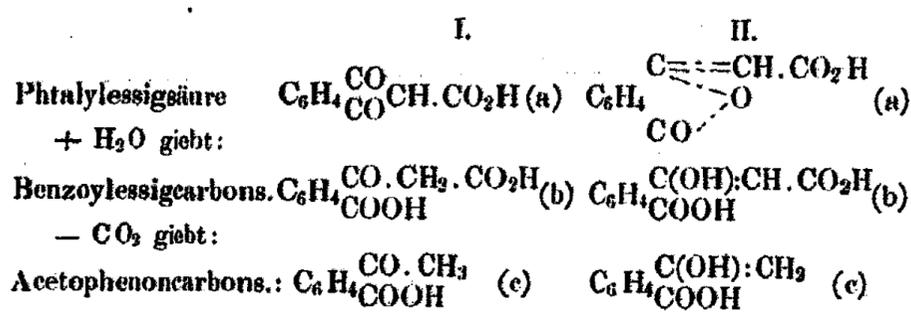
371. S. Gabriel: Ueber die Constitution einiger Derivate der Phtalylessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXX.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Je nachdem in der Phtalylessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, der Complex $(\text{CH COOH})^{\text{II}}$ an zwei oder an einem Atom Kohlenstoff gebunden ist, werden sich in ungezwungener Weise für die Benzoylessigcarbon-säure und die Acetophenoncarbon-säure entweder die unter I. oder die unter II. befindlichen Formeln ergeben:

¹⁾ Stark alkoholische Lösungen lassen sich nämlich mit Methylorange nicht titriren.



Nun habe ich vor einiger Zeit ¹⁾ gezeigt, dass der Acetophenoncarbonsäure die Formel Ic. zukommt, also ausserhalb der Carboxylgruppe kein Hydroxyl vorhanden ist, da sich die Substanz durch Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung verwandelt, welche ihrem Verhalten nach als ein gemischtes Anhydrid der Acetophenoncarbon- und Essigsäure, $C_2H_3O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, aufzufassen ist.

Die folgenden Versuche, bei welchen nach dem Vorgang von Victor Meyer Hydroxylamin zum Nachweis der beiderseitig an Kohlenstoff gebundenen (CO)^{II}gruppe benutzt wurde, bestätigen nicht nur das frühere erhaltene Resultat bezüglich der Acetophenoncarbonsäure, sondern thun auch dar, dass der Benzoylessigcarbonsäure die Formel Ib. zukommt.

Benzoylessigcarbonsäure und Hydroxylamin. Lässt man 1 g der Säure in der grade ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und mit 0.59 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda versetzt, 24 Stunden stehen, so ruft Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Fällung hervor, welche in fixen Alkalien und Ammoniak leicht löslich, in heissem Wasser nur schwierig, in kaltem noch weniger, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die zur Analyse bestimmte Portion wird nicht bei höherer Temperatur, sondern über Schwefelsäure getrocknet, weil sie sonst partiell in eine ammoniakunlösliche Substanz (s. u.) übergeht.

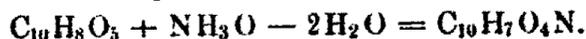
Wann die Verbindung (unter Aufschäumen) schmilzt, lässt sich nicht genau fixiren, da der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt: so schmolz eine Probe bei 150°, eine zweite bei 148°; die erste, in Schwefelsäure von 148° getaucht, verflüssigte sich noch, als die Temperatur auf 130° gesunken war; ist die Substanz einmal bis zum Aufhören der Gasentwicklung im geschmolzenen Zustand verblieben und dann erstarrt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 158° und erscheint identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 919.

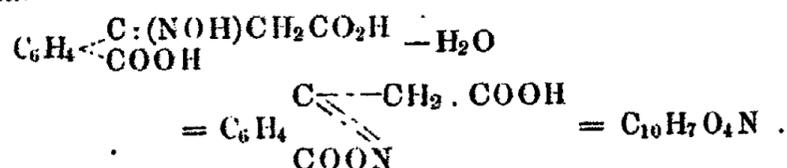
Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	58.54	58.97 pCt.
N	3.42	3.77 »
H	6.83	7.18 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf einen Körper von der Formel $C_{10}H_7NO_4$, dessen Bildung aus den angewandten Substanzen durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Zweifellos ist in erster Linie aus der Benzoylessigcarbonsäure durch Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Oximid (NOH)^{II} die Verbindung $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entstanden und dann aus dieser, wie so oft bei Orthoverbindungen beobachtet, Wasser unter Bildung einer ringförmigen Bindung zwischen den Seitenketten ausgetreten:



Darnach ist die Verbindung als das innere Anhydrid einer β -Isonitrosopropion-*o*-benzoësäure aufzufassen. Dieser Formel gemäss erscheint die Substanz als eine einbasische Säure, und in der That liess sie sich in ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4NAg$ verwandeln, als man sie mit einer zur Auflösung nicht ausreichenden Menge Ammoniaks übergoss, filtrirte und das erwärmte neutrale Filtrat mit heisser Silbernitratlösung versetzte, wodurch eine weisse, pulvrige, aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Fällung entstand, welche nach dem Trocknen bei ca. 100° folgenden Silbergehalt aufwies:

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6O_4NAg$
Ag	34.21	34.62 pCt.

Da das Salz beim Erhitzen verpufft, so wurde es zur Silberbestimmung in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt.

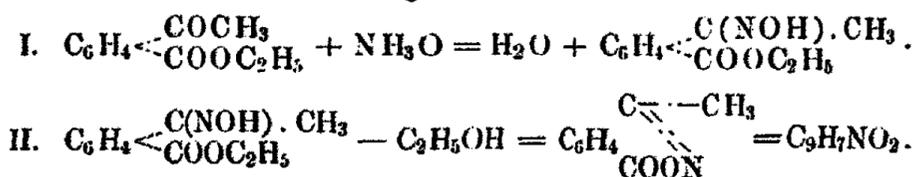
Es wurde oben erwähnt, dass die vorbeschriebene Säure beim Erhitzen unter Schäumen in eine bei 158° schmelzende Verbindung übergeht; eine Substanz von den nämlichen Eigenschaften entsteht nun auch, wenn eine wässrig-alkoholische Lösung von freier Benzoylessigcarbonsäure und Hydroxylaminchlorhydrat (also ohne Zusatz von Natron resp. Soda) einige Tage stehen lässt: im Verlauf dieser Zeit lagern sich am Boden Krystallblättchen ab, welche an der Luft getrocknet bei 158—159° schmelzen, in Ammoniak unlöslich sind und

von Natronlauge erst beim Erwärmen aufgenommen werden, um auf Säurezusatz wieder auszufallen. Dieselbe Verbindung entsteht endlich bei Einwirkung von

Acetophenoncarbonsäureäther auf Hydroxylamin. Man gewinnt den (ölförmigen) Aether in der üblichen Weise durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und Fällen mit Wasser; 1.2 g des Aethers werden mit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda in alkoholisch-wässriger Lösung 2 Tage stehen gelassen, dann eingedampft und die restirende Krystallmasse aus siedendem Wasser, worin sie schwerlöslich ist, oder aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dabei in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 157—159° gewonnen, welche bei der Elementaranalyse zur Formel $C_9H_7NO_2$ führten:

	Ber. f. $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	66.67 pCt.
H	4.35	4.54 »
N	8.69	8.86 »

Auch die Bildung dieser Substanz findet gewiss wie diejenige der oben beschriebenen Verbindung, $C_{10}H_7O_4N$, in zwei Phasen statt:



Die Verbindung $C_9H_7NO_2$ kann hiernach als das innere Anhydrid der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure bezeichnet werden. Die früher erwähnte Bildung derselben aus dem vorbeschriebenen Anhydrid der β -Isonitrosopropion-*o*-benzoësäure findet einfach unter Kohlensäureabgabe statt, und dieser leichte Uebergang erinnert an die Umwandlung der Benzoylessigcarbon- in die Acetophenoncarbonsäure.

Die leichte Darstellbarkeit des inneren Anhydrides der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure führte zu Versuchen, die analoge Verbindung, welche statt des Methyls die Gruppe CBr_3 enthält, zu bereiten; von einer solchen Substanz war eine ähnliche Reactionsfähigkeit zu erwarten, wie sie die Tribromacetophenoncarbonsäure, $CBr_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zeigt, welche mit Alkalien sofort in Bromoform und Phtalsäure zerfällt¹⁾. Zur Herstellung des gewünschten Bromkörpers schienen zwei Wege offen: entweder aus der Tribromacetophenoncarbonsäure und Hydroxylamin (unter Wasseraustritt) oder durch Bromirung des inneren Anhydrides der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure (in

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1555.

ähnlicher Weise, wie durch Einwirkung von Brom auf Benzoylessigcarbonsäure Tribromacetophenoncarbonsäure entsteht; l. c.). Die Versuche ergaben nun, dass Tribromacetophenoncarbonsäure und Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung nach 24stündigem Stehen jedenfalls nicht auf einander wirken, denn aus dem nach der Verdunstung bleibenden Rückstand liess sich die unveränderte Säure (Schmelzpunkt 161°) isoliren; setzt man aber dem Reaktionsgemisch soviel Soda hinzu, als zur Bindung der Säure und Freimachung des Hydroxylamins nöthig ist, so tritt bald der Geruch des Bromoforms auf, welches den Zerfall der Tribromacetophenoncarbonsäure anzeigt.

Uebergiesst man dagegen 2 g des inneren Anhydrids der β -Isos-nitrosopropion-*o*-carbonsäure mit 8–10 g Brom, fügt etwa 50 g Eisessig hinzu und kocht (eventuell unter Zusatz neuer Menge Eisessig) so lange, bis alles überschüssige Brom verjagt ist, wobei auch Bromwasserstoffsäure auftritt, so setzt sich schon aus der heissen Flüssigkeit ein weisser, körnig krystallinischer Bodensatz (A.) ab, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Aus den Eisessigmutterlaugen entsteht auf Wasserzusatz eine Emulsion, welche zu Krystallen erstarrt, die in siedendem Alkohol nicht allzuschwer löslich, in Nadeln anschiessen, indess aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten. Die Krystalle A sind selbst in siedendem Alkohol nur äusserst schwer löslich, besser in siedendem Eisessig, aus welchem sie sich beim Erkalten in zackigen Schuppen vom Schmelzpunkt $223-223.5^{\circ}$ abscheiden; sie sind stickstoffhaltig und geben bei der Analyse Zahlen, aus denen hervorgeht, dass unter Austritt von Kohlensäure statt des erwarteten Tribrom- ein Dibromsubstitutionsproduct, $C_9H_5Br_2NO_2$ entstanden ist:

	Ber. f. $C_9H_5Br_2NO_2$	Gefunden
C	33.86	34.20 pCt.
H	1.57	1.69 »
Br	50.16	50.05 »

Wenn es aus den oben erwähnten und früheren Versuchen auch als ausgemacht gelten kann, dass Benzoylessigcarbon- und Acetophenoncarbonsäure die sub I gegebene Constitution besitzen, so ist doch für die Phtalylessigsäure selber dadurch noch kein endgültiger Entscheid zwischen den Formeln Ia und IIa getroffen, weil jene beiden Säuren die Formeln Ib resp. Ic haben können, wenn auch die Phtalylessigsäure die Constitution IIa aufweist: denn nach Erlenmeyer lagern sich, wie bereits erwähnt ¹⁾, tertiäre Alkohole, in welchen der Complex $[C(OH)]^{III}$ mit 2 Affinitäten an einem Kohlenstoffatom haftet,

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 921.

leicht in Ketone um, was für vorliegenden Fall in einer Vertauschung der Constitutionsformeln IIb und IIc mit Ib und Ic seinen Ausdruck findet.

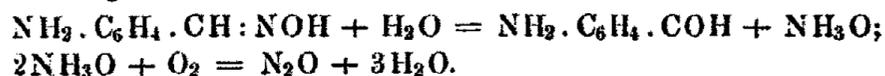
Aus der Beobachtung, dass Phtalylessigsäure abweichend von den Ketonen mit Hydroxylamin¹⁾ nicht reagiert, einen Beweis für die Formel IIa resp. gegen die Formel Ia herleiten zu wollen, erscheint wohl verfrüht, da, wenn derartige Diketone auf Hydroxylamin überhaupt einwirken, die Einwirkung durch die Unlöslichkeit der Phtalylessigsäure jedenfalls sehr erschwert wird.

372. S. Gabriel: Zur Kenntniss des *m*-Amidobenzaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXI.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor etwa Jahresfrist²⁾ habe ich gezeigt, dass man *o*-Amidobenzaldehyd durch Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, welches bald darauf³⁾ als *o*-Amidobenzaldoxim $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ erkannt wurde, darstellen kann. Die Reaction lässt sich nach Maassgabe der bei Oxydation des *m*-Nitrobenzaldoxims⁴⁾ beobachteten Erscheinungen am einfachsten erklären, wenn man annimmt, dass durch die überschüssige Säure des Oxydationsmittels (es kam eine saure Lösung von Eisenchlorid zur Verwendung) das Amidobenzaldoxim zunächst unter Wasseraufnahme in Amidobenzaldehyd und Hydroxylamin gespalten und dann das letztere durch das Oxydationsmittel bekanntermaassen in Wasser und Stickoxydul⁵⁾ verwandelt wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Ich habe nunmehr versucht, die analoge Umsetzung in der Meta-reihe vorzunehmen, um zu dem im reinen Zustande offenbar noch unbekanntem *m*-Amidobenzaldehyd zu gelangen, über welchen wir einige Angaben in den von Tiemann und Ludwig⁶⁾ und Friedländer⁷⁾ ausgeführten Untersuchungen vorfinden. Ich bemerke im Voraus, dass auch mir die Isolirung des reinen Amidoaldehyds nicht gelang,

¹⁾ Vergl. B. Lach, diese Berichte XVI, 1782.

²⁾ Diese Berichte XV, 2004.

³⁾ Diese Berichte XV, 3057; XVI, 517.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 521 f.

⁵⁾ Donath, diese Berichte X, 766; Meyeringh, diese Berichte X, 1940.

⁶⁾ Diese Berichte XV, 2044.

⁷⁾ Diese Berichte XV, 2109.

beschreibe aber im folgenden einige Verbindungen, welche zu dem gewünschten Körper in nächster Beziehung stehen.

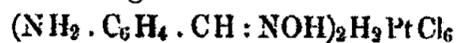
m-Amidobenzaldoxim, $(1) \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH} \cdot (3)$, wird erhalten, wenn man 1 Theil *m*-Nitrobenzaldoxim in Natronlauge gelöst in eine heisse, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Theilen Eisenvitriol eingiesst: dabei verwandelt sich das blauschwarze Eisenoxydul sofort in rothbraunes Eisenoxyd; man filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an, macht es danach ammoniakalisch und zieht es mit Aether aus. Die Aetherextracte hinterlassen beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein Oel, welches zu einer radialfasrigen Krystallmasse erstarrt: sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin, schwach in kaltem, leicht in heissem Benzol und kann aus letzterem umkrystallisirt und in feinen, verfilzten, schneeweissen Nadeln erhalten werden, welche bei 88° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Werthe ergaben:

	Berechnet für Amidobenzaldoxim, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	61.76	61.61 pCt.
H	5.88	6.04 »

Wie vorauszusehen, löst sich der Körper in fixen Alkalien und Säuren. Versetzt man die Lösung des salzsauren Amidobenzaldoxims, welches in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist, mit Platinchlorid, so scheidet sich ein in orangegelben Tafeln krystallisirendes Platinsalz ab; die Lösung darf nicht einmal lauwarm sein, sonst scheint Zersetzung einzutreten, indem ein hellgelbes, amorphes Pulver ausfällt: selbst die kalte Lösung des Platinsalzes trübt sich nach einiger Zeit milchig, darum muss man die Krystalle, ehe die Trübung eintritt, abfiltriren. Bei 100° getrocknet werden dieselben undurchsichtig und gaben bei der Analyse:

28.93 pCt. Platin; berechnet 28.53 pCt.;

den berechneten Zahlen liegt die Formel



zu Grunde.

Die Oxydation des *m*-Amidobenzaldoxims wurde in der Weise bewirkt, dass man 1.5 g desselben in Salzsäure gelöst mit 240 g einer sauren Eisenchloridlösung¹⁾ (5 g Eisen im Liter enthaltend) in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben bis zum Aufhören der Gasentwicklung kochte; die Dämpfe zeigten schwachen Bittermandelölgeruch, dem Destillat konnte jedoch durch Aether nichts

¹⁾ Bei dem Versuch, das salzsaure Amidobenzaldoxim mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd zu oxydiren, färbte sich die Lösung beim Erwärmen dunkelbraun; das gleiche trat bei Anwendung von titrirtem Chlorwasser sofort ein, und bald danach schied sich ein missfarbener Niederschlag ab.

entzogen werden. Der Kolbeninhalt wurde punmehr mit Natronlauge übersättigt und von neuem destillirt; aber auch jetzt gaben die farblosen Destillate nur Spuren einer Substanz an Aether ab; deshalb wurde der Kolbeninhalt von abgeschiedenem Eisenoxydul abfiltrirt und das beim Erkalten sich trübende Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract hinterliess nach dem Verdunsten ein hellgelbes Oel, welches nach einiger Zeit zu einem gelben, undurchsichtigen, in verdünnter Salzsäure löslichen Glase erstarrte. Mit Eisessig übergossen, verwandelte sich das Oel in eine gelbe, pulverige Masse, welche in siedendem Eisessig gelöst nach dem Erkalten in mikroskopischen, gelblichweissen, verfilzten Nadelchen (A) anschoss.

Anscheinend dieselbe Verbindung, wie die weiter unten zu gebenden Analysen andeuten, erhält man durch Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds selbst. Giesst man nämlich 2.5 g dieses Aldehyds, in 50 g heissem Alkohol gelöst, in eine heisse, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 30 g Eisenvitriol in 120 g Wasser ein und filtrirt das Reaktionsgemisch schnell mit Hilfe einer Saugpumpe, so trübt sich das anfänglich klare Filtrat sehr bald und scheidet ein gelblichweisses Gerinnsel ab: durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus siedendem Eisessig, Lösen in Salzsäure, wobei ein Theil ungelöst bleibt, Füllen der Lösung mit Natronlauge und Wiederumkrystallisiren aus Eisessig resultiren mikroskopische Nadelchen (B), die mit den oben (A) beschriebenen nicht bloß äusserlich, sondern auch in der Zusammensetzung annähernd übereinstimmen:

	A	B
C	79.44	78.09 pCt.
H	5.38	5.16 >
N	12.94	11.88 >



Der Körper verbrennt äusserst langsam.

Eine einfache Acetylverbindung des Amidobenzaldehyds liegt keinesfalls vor, da die Substanz erst bei sehr hoher Temperatur (wenn überhaupt) schmilzt. Eine gewisse Annäherung zeigen die Zahlen an die für einen Körper von der Formel $C_{23}H_{17}N_3O$ berechneten Werthe: C = 78.63; H = 4.84; N = 11.97 pCt., welcher nach folgender Gleichung entstanden sein könnte:

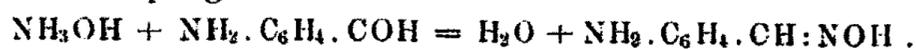


Aus dem Verhalten der Substanz geht jedenfalls hervor, dass daraus Amidobenzaldehyd mit grosser Leichtigkeit allerdings nicht in freiem Zustande, sondern als Salz regenerirt werden kann. Löst man nämlich die feinen Kryställchen in verdünnter Salzsäure — die Lösung findet unter vorübergehender Gelbfärbung statt — und setzt Platinchlorid hinzu, so scheiden sich gelbe, derbe, zu Drusen vereinte

Krystalle eines Platinsalzes ab, welches folgenden Plattingehalt aufwies:

Pt	Bereitet aus		Berechnet
	A	B	f. $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$
	29.41	29.12	29.84 pCt.

Das von der zweiten Darstellung herrührende Platinsalz zeigt allerdings ein etwas hohes Deficit (0.72 pCt.) an Platin; allein es kann kaum zweifelhaft sein, dass in der salzsauren Lösung von B, die zur Herstellung des Platinsalzes diente, wirklich Amidobenzaldehydchlorhydrat vorhanden war; es wurde nämlich ein Theil dieser Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt; dadurch entstand eine Trübung, welche bald zu feinen Krystallnadeln erstarrte; dieselben schmelzen bei 87—88°, bilden ein Platinsalz, sind in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak löslich, kurz sie zeigen alle Eigenschaften des *m*-Amidobenzaldoxims, welches demnach in diesem Falle der Einwirkung des Hydroxylamins auf Amidobenzaldehyd seinen Ursprung verdankt:



373. S. Gabriel und M. Herzberg: Ueber *p*-Nitrobenzaldoxim und *p*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXII.]

(Eingegangen am 2. August.)

Wie bereits auf Seite 520 dieses Jahrgangs angegeben, gelingt die Darstellung von *p*-Nitrobenzaldoxim leicht, wenn man *p*-Nitrobenzaldehyd mit genügender Menge Alkali übergießt und Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molekül) hinzufügt; durch gelindes Erwärmen geht der Aldehyd mit rothgelber Farbe in Lösung, aus welcher bei genügender Concentration das in Wasser leicht lösliche Alkalisalz des *p*-Nitrobenzaldoxims in rothgelben, glänzenden Schuppen krystallisirt.

Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung dieses Alkalisalzes erhält man einen schwach gelb gefärbten Krystallbrei, welcher, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten desselben lange Nadeln liefert.

Eine Elementaranalyse ergab:

	Ber. f. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	50.60	50.81 pCt.
H	3.62	3.78 »

p-Nitrobenzaldoxim löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether; Benzol und Petroläther lösen in der Kälte nur wenig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128.5°.

Wie andre Aldoxime, zersetzt sich auch das vorliegende beim Erwärmen mit Säuren, indem unter Aufnahme von Wasser Hydroxylamin abgespalten und der ursprünglich angewandte Aldehyd zurückgebildet ¹⁾ wird.

p-Amidobenzaldoxim.

Wird *p*-Nitrobenzaldoxim mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Lösung ein, und die beginnende Reduktion macht sich durch freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar. Vervollständigt man die Einwirkung durch Erhitzen über freiem Feuer, so scheidet sich reichlich Schwefel ab. Man kocht unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Entfernung des überschüssig angewandten Schwefelammoniurns und filtrirt heiss. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich gelbe, platte Krystalle ab, welche in Wasser, sowie leicht in Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich sind und bei 124° schmelzen. Beim Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen des *p*-Amidobenzaldoxims erhalten.

Die Zusammensetzung desselben, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOH}$, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.76	61.41	61.57 pCt.
H	5.88	5.95	(Die Wasserbestimmung missglückte.)

Während das *o*- und das *m*-Amidobenzaldoxim ²⁾ sich ohne merkliche Zersetzung in Säuren lösen, tritt bei der vorliegenden Paraverbindung eine ganz eigenthümliche Erscheinung auf:

Uebergiesst man *p*-Amidobenzaldoxim mit Säure, so geht es sofort in Lösung; nach einiger Zeit verwandelt sich die klare Flüssigkeit in eine blutrothe Gallerte, oder es scheiden sich dunkelrothe, blau

¹⁾ Dasselbe Aldoxim kann, wie uns Herr Dr. P. Friedländer brieflich mittheilt, auch ohne Anwendung von Hydroxylamin aus Dinitrozimmtsäureäther oder Dinitrostyrol (cf. diese Berichte XVI, 848) gewonnen werden; diese Substanzen spalten sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100–120° in *p*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, die sich aber beim Eingiessen in Wasser selbst bei Gegenwart von viel Schwefelsäure zu Aldoxim vereinigen. Vollständige Lösung tritt auf Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge ein, Kohlensäure fällt daraus das Aldoxim, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 129° schmilzt. Wir haben uns durch wiederholtes Umkrystallisiren des beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser entstehenden Niederschlages einen Theil des zu unseren Versuchen dienenden *p*-Nitrobenzaldoxims bereitet.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XIV, 2339 und vorangehende Mittheilung.

reflectirende Nadeln ab, die in kalter Säure fast unlöslich sind. In dem sauren Filtrat wurde Hydroxylamin nachgewiesen.

Diese Erscheinungen treten stets auf, gleichgültig ob man das Amidobenzaldoxim in Salpeter-, Salz-, Schwefel- oder Oxalsäure löst.

p-Amidobenzaldoxim scheint demnach durch Wirkung von Säure schon in der Kälte unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Hydroxylamin und *p*-Amidobenzaldehyd zu zerfallen. Diese Zersetzung ist aber keineswegs vollständig, wie aus dem Verhältniss des C:N in den nachfolgenden Analysen des salzsauren Salzes hervorgeht:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	61.14	54.93	56.23	—	—	pCt.
H	5.06	4.88	5.34	—	—	»
N	14.22	13.02	13.50	—	—	»
Cl	13.48	15.18	15.50	15.81	13.72	»

Diese Analysen zeigen überdies, dass man es mit Gemengen verschiedener Zusammensetzung zu thun hat, obgleich die analysirten, von verschiedenen Darstellungen herrührenden, rothbraunen Krystallpulver unter dem Mikroskope völlig gleichartig erschienen.

Berechnet man die mit Substanz III. erhaltenen Zahlen auf salzsäurefreie Verbindung, so erhält man Werthe, welche zwischen denen des Amidobenzaldoxims und -aldehyds etwa in der Mitte liegen.

	Analyse III. auf salzfreie Sub- stanz berechnet	Amidobenzaldoxim	Amidobenzaldehyd
C	66.89	61.76	69.42 pCt.
H	5.83	5.88	5.79 »
N	16.06	20.59	11.57 »

Um nun den in der rothen Verbindung etwa vorhandenen *p*-Amidobenzaldehyd zu isoliren, verfahren wir folgendermassen:

Die rothen Nadeln des Salzes wurden mit Alkali übergossen und verwandelten sich hierdurch in eine gelbe Masse, die sich in Wasser entweder gar nicht löste, oder, wenn einmal gelöst, sich meist nicht wieder abschied. Löste man dagegen die Nadeln zunächst in heissem Wasser und setzte dann Natronlauge hinzu, so trat keine oder nur eine ganz geringe Fällung ein; dieselbe wurde abfiltrirt und das alkalische Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, in welchen das etwa noch vorhandene Amidobenzaldoxim, da es ein Alkalisalz bildet, nicht übergeht. Als Aetherrückstand wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche bald zu radialfaserigen Krystallmassen erstarrte. Diese sind anfangs in Wasser löslich und unter demselben beim Erwärmen schmelzbar; nach einiger Zeit aber nehmen sie vom Rande aus eine dunklere Farbe an, werden nach und nach in Wasser unlöslich und schmelzen unter demselben nicht mehr. Aus der wässrigen Lösung

schiessen zackige, flache Blättchen an, welche ebenfalls bald Schmelzbarkeit und Löslichkeit einbüßen.

In Folge dieser Veränderlichkeit liess sich keine vollständige Reinigung erzielen, weshalb die analytischen Daten nicht scharf miteinander übereinstimmen; allein sie deuten darauf hin, dass

p-Amidobenzaldehyd

vorliegt.

	Berechnet für C_7H_7NO	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	69.42	67.88	69.52	68.85	—	pCt.
H	5.79	5.69	6.05	5.69	—	»
N	11.57	—	—	—	12.39	»

p-Amidobenzaldehyd schmilzt, so lange er wasserlöslich ist, bei $69.5-71.5^\circ C$.

Ob demselben die leichte Veränderlichkeit eigenthümlich ist, oder von einer geringen Menge Verunreinigung herrührt, muss unentschieden bleiben. Die Haltbarkeit des *o*-Amidobenzaldehyds scheint nämlich ebenfalls von der Anwesenheit fremder Substanzen beeinflusst; denn während der aus *o*-Amidobenzaloxim erhaltene Aldehyd seine Schmelzbarkeit einbüsst¹⁾, ist der reine, aus *o*-Nitrobenzaldehyd gewonnene, haltbar²⁾.

Beim Kochen mit Säuren löst sich *p*-Amidobenzaldehyd, gleichgültig ob die wasserlösliche oder unlösliche Modifikation angewendet wird; die erkaltende Lösung scheidet rothe, schön krystallisirte Salze aus. Das chlorwasserstoffsäure wurde analysirt:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_7NO \cdot HCl$	$(C_7H_7NO)_2HCl$	
Cl	22.54	12.75	17.49 pCt.

p-Amidobenzaldehyd hat also das Bestreben, basische Salze zu bilden, und hiermit steht die Erscheinung in Zusammenhang, dass das salzsaure Salz beim Auswaschen mit Wasser eine ziegelrothe Farbe annimmt, die auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in die dunkelrothe umschlägt.

Weitere Nachweise, dass die leicht veränderliche Substanz *p*-Amidobenzaldehyd darstellt, liegen in folgenden Umwandlungen:

Der in Wasser lösliche *p*-Amidobenzaldehyd löst sich in Essigsäureanhydrid mit rothgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat und durch gelindes Erwärmen verschwindet. Vermischt man nun die klare Lösung mit kochendem Wasser, so scheiden sich nach dem Einengen weisse, glänzende, lange Nadeln

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 2004.

²⁾ P. Friedländer, diese Berichte XV, 2872.

ab, welche bei 154.5--155° schmelzen und, wie nachstehende Analysen zeigen,

p-Acetamidobenzaldehyd (4)C₂H₃O.NH.C₆H₄.COH(1) sind.

	Berechnet für C ₉ H ₉ NO ₂	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	66.26	66.00	—	
H	5.52	5.63	—	›
N	8.59	—	8.55	›

Als Aldehyd musste dieser Körper mit Hydroxylamin ein Aldoxim bilden. Dies ist in der That der Fall. Er geht auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali in Lösung, in welcher Salzsäure einen Niederschlag hervorruft; letzterer verwandelt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in weisse Blättchen, die bei 205—206° schmelzen.

Wie die Analysen ergaben, hat sich 1 Molekül Hydroxylamin mit 1 Molekül Acetamidobenzaldehyd unter Austritt eines Molekül Wasser vereinigt zu

p-Acetamidobenzaloxim (4)C₂H₃O.NH.C₆H₄.CH:NOH(1).

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	60.67	60.91	—	
H	5.62	5.75	—	›
N	15.73	—	15.65	›

374. O. Rhoussopoulos: Ueber Methylendichinoilchlorhydrat.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIII.]

(Eingegangen am 2. August.)

Es wurde vor einiger Zeit über das Methylendichinoiljodhydrat berichtet¹⁾, welches durch Einwirkung von Methylenjodid auf Chinolin in alkoholischer Lösung entsteht.

Durch Schütteln mit frisch gefülltem Chlorsilber und gelindes Erwärmen im Wasserbade lässt sich das entsprechende Chlorid darstellen, und zwar verfährt man in der Weise, dass man nach dem Abfiltriren des Jodsilbers die Lösung bis zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufnimmt, filtrirt und diese Manipulation wiederholt, so lange sich beim Eindampfen noch unlösliche Silberverbindung abscheidet.

Aus der Lösung erhält man nun nach genügendem Einengen schöne, weisse, glänzende Täfelchen, welche durch Umkrystallisiren

¹⁾ O. Rhoussopoulos, diese Berichte XVI, 879.

aus Wasser gereinigt werden. Dieselben sind leicht in Wasser und warmem Alkohol, nicht aber in Aether und kaltem absoluten Alkohol löslich. Sie schmelzen bei 168°. Durch Alkalien werden sie in Chinolin und Methylenchlorid zersetzt; auch beim Stehen an der Luft entwickeln sie nach einiger Zeit Chinolingeruch, ebenso wie das Jodhydrat und sogar das gleich zu erwähnende Platindoppelsalz.

Durch Zusatz von Platinchlorid fällt nämlich aus der wässerigen Lösung des Chlorids ein aus prismatischen Nadeln bestehendes Doppelsalz; dasselbe krystallisirt auch in Würfeln und Oktaedern, wenn man eine mit Platinchlorid versetzte Lösung des Chlorids langsam bis zum Krystallisationspunkte verdampfen lässt.

Durch eine Platinbestimmung des aus Wasser umkrystallisirten Salzes, welches in Alkohol unlöslich ist, wurde bestätigt, dass ein Platindoppelsalz von der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.8	29.1 pCt.

und dass also das erwähnte Chlorid als Methylendichinoilchlorhydrat, $\text{CH}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_2 \cdot 2\text{HCl}$, aufzufassen ist.

Zu bemerken ist noch, dass durch direkte Einwirkung von Methylenchlorid auf Chinolin die obige Verbindung nicht erhalten werden konnte, da sich verschiedene weitere Zersetzungsproducte bildeten.

375. H. Wichelhaus: Zur Kenntniss des Farbstoffs aus Dimethylanilin und Chloranil.

[Mittheilung aus dem Technologischen Institute der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei meinen ersten Analysen der Farbbase, die durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin entsteht, wurden, wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, keine genügend übereinstimmenden Zahlen erhalten. Die Substanz war nicht vollkommen rein; inzwischen ist es aber gelungen, sie in krystallisirter Form zu gewinnen.

Um dies zu erreichen, ist es vor Allem zweckmässig, die Base nicht vollständig aus der Salzlösung auszufällen, damit alles überschüssige Dimethylanilin in Lösung bleibe. Das letztere kann freilich jederzeit durch Abblasen mit Dampf entfernt werden; dabei kommt aber die Farbbase in einen zur vollkommenen Reinigung ungeeigneten

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1942.

Zustand, während sie nach unvollständigem Ausfällen, Waschen mit Wasser und Trocknen leicht durch Zusammenreiben mit Natronlauge von den letzten Säureresten befreit werden kann und dann nach erneutem Waschen und Trocknen aus Aether krystallisirt.

Man erhält kleine, farblose Prismen, die in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich sind, aus letzterem aber, sowie aus Ligroïn umkrystallisirt werden können. Dieselben schmelzen nach wiederholter Krystallisation bei 190° und geben bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_{24}H_{29}N_3O$ führen.

	Berechnet	Gefunden
C_{24}	76.80	76.63 pCt.
H_{29}	7.73	7.81 »
N_3	11.20	11.10 »
O	4.26	— »

Die Base hat also dieselbe Zusammensetzung wie diejenige des bekannten Methylvioletts. Bei der Verschiedenheit der eben angeführten Eigenschaften von denjenigen der letzteren Base schien es in Folge dieser Beobachtung geboten, die Untersuchung des Methylviolets wieder aufzunehmen. Dies hat zu dem Resultate geführt, dass dessen Base, auch wenn sie der obigen Formel entspricht, noch ein Gemenge ist, in welchem die beschriebene krystallisirte Base zu etwa 27 pCt. enthalten ist.

Als Material für diese mühsame Arbeit, bei welcher mir die Hülfe des Hrn. Dr. Albert Müller recht wesentlich von Nutzen war, diente ein grösseres Präparat, welches die hiesige Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation aus reinem Dimethylanilin für den besonderen Zweck darzustellen die Güte hatte. Die aus demselben mit Alkali gefüllte Base zeigte bei einer der Formel $C_{24}H_{29}N_3O$ entsprechenden Zusammensetzung die bekannten Eigenschaften und veränderte sich durch fraktionirtes Füllen, Umarbeiten u. s. w. insofern nicht, als sie immer ein rothbraunes, leicht schmelzendes Pulver blieb. Doch ist die erwähnte Umarbeitung, insbesondere wiederholtes Auflösen in ganz dünner Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Alkali, eine durchaus zweckmässige Vorbereitung für die Zerlegung, welche nun mittelst Aether oder besser durch anhaltendes und wiederholtes Kochen mit Ligroïn bewirkt wird. Bei Durchführung dieses Processes so lange, als etwas in Lösung ging, wurden aus 30 g ca. 8 g eines krystallisirten Körpers und ca. 22 g eines rothbraunen Pulvers erhalten. Beide Produkte sind Farbbasen, die auf Wolle und Seide violett erscheinen, nicht wesentlich von einander noch von dem gewöhnlichen Methylviolett verschieden.

Die erstere Base lässt sich aus Aether sowie aus heissem Alkohol umkrystallisiren und zeigt dann den Schmelzpunkt 190° , unter dem

Mikroskope dieselbe Krystallform, sowie überhaupt die Eigenschaften, wie die mittelst Chloranil erhaltene Base.

Das rothbraune Pulver, welches nach obigem Versuch über 70 pCt. der Base des Methylviolets ausmacht, ist in Aether unlöslich und schmilzt nach fortgesetzter Reinigung bei 130°.

Beide Basen liefern bei Reduction mittelst Zinn und Salzsäure krystallisirte, aber verschiedene Produkte: die erstere lässt leichte, glänzende Blättchen entstehen, die bald violette Töne annehmen und bei 176° schmelzen. Dieselben stimmen in jeder Beziehung mit dem aus der Chloranilbase erhaltenen Reduktionsprodukte überein, welches seinen zuerst zu 173° angegebenen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren um ca. 3° erhöht hat. Die andere Base liefert bei der Reduction silbergraue, prismatische Kryställchen, die nach längerer Zeit noch grau erscheinen und bei 155° schmelzen.

Danach ist die Formel $C_{16}H_{20}N_2$, welche ich zuerst für das Reduktionsprodukt der mittelst Chloranil erhaltenen Base annahm, in $C_{24}H_{30}N_3$ zu verwandeln. Mit dieser Veränderung verliert die Base aber keine der in meiner ersten Notiz angeführten Eigenschaften, welche sie nicht als ein Triphenylmethanderivat, sondern als einen Körper mit 4 bzw. 6 unveränderten Methylgruppen erscheinen lassen. Ueberhaupt liegt die Sache offenbar nicht so einfach, wie die HHrn. O. Fischer und L. German annehmen, indem sie sagen¹⁾: »Das von W. beschriebene Reduktionsprodukt des Violets aus Chloranil ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylviolets.« Vielmehr hat man es mit Isomeren zu thun, die nicht ganz leicht zu deuten sein werden, und ich darf wohl von Neuem bitten, mir zur Bearbeitung dieses Gegenstandes die nöthige Zeit lassen zu wollen.

376. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Der Gedanke, dass hydroxylirte Säuren sich mit aromatischen Aminen zu Körpern verdichten lassen könnten, welche dem Oxindol oder dem Chinolin nahe stehen, gab u. A. zu folgenden Versuchen Veranlassung.

100 g Anilin, 75 g Nitrobenzol, 250 g syrupförmige Milchsäure und 250 g concentrirte Schwefelsäure wurden während 5 Stunden im

¹⁾ Diese Berichte XVI, 709.

Sandbad am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch die mit $\frac{1}{2}$ L. Wasser versetzte Masse ein Dampfstrom getrieben, um das nicht angegriffene Nitrobenzol zu verjagen, der wässrige Rückstand alsdann alkalisch gemacht und die freigewordenen basischen Produkte ebenfalls mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers wurden so 60 g einer chinolinartig riechenden Base erhalten. Dieselbe wurde von den sehr geringen Mengen noch darin enthaltenen Anilins durch Darstellung und Umkrystallisiren des schönen, schwerlöslichen Chlorzinkdoppelsalzes befreit, aus welchem letzteren dann die ganz reine Base als eine farblose, constant zwischen $246-247^{\circ}$ siedende Flüssigkeit abgeschieden werden konnte.

Die Analyse des rothen, sehr schön krystallisirenden Platinsalzes ergab:

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$	28.10	28.22 pCt.
Pt 28.33		

Daraus folgt für die Base die Formel $C_{10}H_9N$. Dieselbe bewies sich als eminent reaktionsfähig. Mit besonderer Leichtigkeit gelang es z. B. sie mit Aldehyden zu condensiren.

Bei 2stündigem Erhitzen gleicher Moleküle der Base mit Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 120° resultirte eine steinharte Schmelze, aus der leicht eine neue, schön krystallisirende basische Verbindung isolirt werden konnte. Dieselbe ist in rohem Zustande von gelblicher, in reinem von weisser Farbe, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 100° .

Die Analyse der freien Base ergab:

Ber. für $C_{17}H_{13}N$	Gefunden
C 88.31	88.03 pCt.
H 5.63	6.00 »

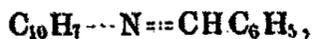
Die Salze der Base sind in Wasser meist schwer löslich. Das Chlorhydrat z. B. bedarf etwa 200 Theile kalten Wassers, um in Lösung gehalten zu werden. Das Platinsalz ist hellgelb, aus alkoholischer Salzsäure krystallirbar und enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{17}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	21.53	21.53 pCt.
Pt 21.73	4.03	— »
H_2O 3.95		

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass 1 Molekül der bei 246° siedenden Base $C_{10}H_9N$ sich mit 1 Molekül Benzaldehyd unter Wasserantritt vereinigt hat. Ganz entsprechende Condensationsprodukte wurden auch bei Anwendung anderer Aldehyde erhalten.

m-Nitrobenzaldehyd, mit Hilfe von Kaliumbisulfat condensirt, lieferte eine in farblosen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln krystallisierende Nitrobase. Ortho- und Para-Oxybenzaldehyd gaben in Alkali leicht lösliche Produkte, welche die Eigenschaften schöner, gelber Farbstoffe zeigten. Die Ortho-Verbindung krystallisirt leicht in gelben, bei 209—210° schmelzenden Blättchen, die selbst in heissem Alkohol schwer lösliche Para-Verbindung schmolz bei 264—265°.

Von den genannten Basen, welche sich alle ausnehmend leicht sulfuriren lassen, wurde die Benzaldehydverbindung etwas näher studirt. Wie gesagt, ist sie durch Condensation von 1 Molekül Aldehyd mit 1 Molekül der Base $C_{10}H_9N$ entstanden. Condensationen in diesem Verhältniss sind, soviel wir wissen, bisher nur zwischen primären Basen und Aldehyden beobachtet worden, für tertiäre und sekundäre Basen findet sich sonst das Verhältniss von 2 Molekülen Base zu 1 Molekül Aldehyd bei der Condensation (und auch bei primären Basen ist das häufig der Fall). Man sollte also meinen, dass die Base $C_{10}H_9N$ eine Amidogruppe enthält und dass das Benzaldehydprodukt,



zu formuliren sei. Diese Auffassung wird aber unwahrscheinlich wegen des Verhaltens letzterer Verbindung gegen Brom.

Von einer Auflösung der Benzaldehyd-Base in Schwefelkohlenstoff wird 1 Molekül Brom leicht und vollständig aufgenommen, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt oder dass das bromwasserstoffsäure Salz einer Base entsteht. Vielmehr scheidet sich aus der Schwefelkohlenstofflösung sofort ein neues Produkt aus, welches den Charakter eines Brom-Additionsproduktes (nicht etwa eines Basen-Polybromids) besitzt. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen, irisirenden, bei 173—174° schmelzenden Blättchen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{13}NBr_2$	Gefunden
Br 40.92	40.28 pCt.

Es ist mithin das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Benzaldehydbase mehr als wahrscheinlich, eine solche könnte aber nur zu Stande kommen, wenn die Base $C_{10}H_9N$ eine Methylgruppe enthält. Damit drängt sich natürlich der Gedanke auf, dass die bei 246—247° siedende Base ein Methylchinolin ist und dass den beschriebenen Verbindungen die Formeln $(C_9H_6N)CH = CHC_6H_5$; $(C_9H_6N)CHBr \cdots CHBrC_6H_5$ u. s. w. zukommen, d. h. dass sie Repräsentanten von Körpern sind, für die man bisher noch keine Analoga kennt und die weiter zu untersuchen nach mehr als einer Richtung von Interesse sein dürfte.

Ein Vergleich unseres Methylchinolins mit den schon bekannten Basen dieser Formel hat uns nun zu der Ueberzeugung geführt, dass

es trotz des um mehrere Grade höher gefundenen Siedepunktes (246—247° gegen 238—239°) identisch ist mit dem Chinaldin Döbner's.

Wie die Milchsäure bei unserer Reaktion wirkt, erklärt sich jetzt von selbst, wenn man bedenkt, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann; allerdings ist die Entstehung complicirter Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen.

Um die Verwendbarkeit der Milchsäure, mit deren Hilfe sich Chinaldin jedenfalls vortheilhaft darstellen lässt, für derartige Reaktionen weiter zu prüfen, haben wir an Stelle des Anilins ein Gemenge von Orthonitro- und Orthoamidophenol in geeigneten Verhältnissen mit Milchsäure und Schwefelsäure erhitzt und sind so zu einem schön krystallisirenden, bei 74—75° schmelzenden Oxychinaldin gelangt. Von einer näheren Untersuchung desselben haben wir einstweilen abgesehen, da eine Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen möglicher Weise im Plan Hrn. Döbner's liegt, in dessen Arbeitsgebiet wir nicht störend einzudringen wünschen.

Indessen ist sogleich versucht worden, ob sich Amine mit Milchsäure (und mit Oxysäuren überhaupt) nicht in anderer als der eben mitgetheilten Weise condensiren lassen, wenn man die Gegenwart oxydirender Agentien (also der Nitroverbindungen) ausschliesst. Es scheint das in der That möglich zu sein, die betreffenden Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und soll später über dieselben berichtet werden. Vorläufig möchten wir nur noch hinzufügen, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt.

377. Hugo Schiff: Ein aldehydisches Oxydationsprodukt der Terebene.

(Eingegangen am 8. August.)

Die bei der Oxydation des Terpentinöls an der Luft sich bildenden sauerstoffhaltigen Körper sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber, mit Ausnahme des Oxyterebydrats von Sobrero (1851) hat man keinen wohl charakterisirten Körper abcheiden können. Kingzett (1875) hat es wahrscheinlich gemacht, dass sich eine geringe Menge einer Säure von der Formel der Camphersäure bilde und Maly hat nachgewiesen, dass das an der Luft verharzte Terpentinöl keine Abietinsäure enthalte. Gewöhnlich hat man bereits stark oxydirtes, verharztes Oel untersucht und es ist dabei eine Verbindung übersehen worden, welche sich bei der ersten Ein-

wirkung des Sauerstoffs bildet und durch energische, aldehydische Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Frisch im Kohlensäurestrom destillirtes Terpentinöl, wovon die tiefer siedenden Antheile abgetrennt sind, giebt an ammoniakalische Silberlösung keine reducirende Substanz ab und lässt beim Schütteln mit etwas fuchsin-schwefliger Säure nach kürzerer Zeit keine oder nur eine sehr schwache violettrothe Färbung entstehen. Lässt man dieses Oel aber einige Wochen im zerstreuten Licht bei Luftzutritt stehen, so wirkt es energisch auf jene beiden Reagentien ein, ohne dass man die Reaktion auf das Fuchsinreagens dem lose gebundenen Sauerstoff zuschreiben könnte.

Als ich im Jahre 1867 zuerst auf die Reaktion von Aldehyden mit fuchsin-schwefliger Säure aufmerksam machte und einige der betreffenden Verbindungen beschrieb, gab ich auch an, dass einige Oxydationsmittel das Fuchsinreagens röthen, sofern sie die schweflige Säure oxydiren und vorhandenes Leukanilin wieder in Rosanilin überführen. Eine solche Wirkung hat hier, wie gesagt, nicht statt, denn das Terpentinöl behält die erwähnten Reaktionen, auch nachdem es einige Zeit im Sieden erhalten worden. Hierbei werden aber Ozon, Wasserstoffsperoxyd und organische Superoxyde zerstört. Ich habe ferner direkt nachgewiesen, dass mit Fuchsinreagens getränkte Papierstreifen sich in mit Phosphor erzeugtem Ozon nicht röthen.

Ein Terpentinöl, welches vor zwei Jahren rektificirt und seitdem in mit Korkstopfen verschlossenem Gefäss im zerstreuten Lichte aufbewahrt worden, zeigte jetzt die Silberreduktion sehr stark und gab mit Fuchsinreagens sogleich eine tief violette Färbung. Mit Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt trat Erhitzung auf etwa 60° ein. In diesem Falle ist aber die Erhitzung auf Rechnung von Ozon oder von Superoxyden zu setzen. Wurde dasselbe Oel zum Kochen erhitzt, so entwickelte sich nur wenig Gas und nach dem Erkalten trat beim Schütteln mit Natriumbisulfit keine Temperaturerhöhung mehr ein, während die Silberreduktion und die Fuchsinreaktion unverändert erhalten waren. Beim Kochen des Oels wurde also der labil gebundene Sauerstoff zu inneren Oxydationen verbraucht und wirkte dann nicht mehr oxydirend auf das Bisulfit.

Wurden 100 g des besagten Oeles destillirt, so ergab von 155° an das erste Drittel keine, das zweite Drittel eine sehr schwache, der Rückstand aber immer noch eine sehr energische Fuchsinreaktion. Liess man die Destillate einen Monat lang im zerstreuten Lichte an der Luft stehen, so war auch in diesen wieder starke Fuchsinreaktion zu beobachten. Bei der ersten Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Terpentinöl muss sich also ein aldehydartiger, auch bei 160° nur wenig flüchtiger Körper bilden. Ich habe mich dann noch über-

zeugt, dass dieser Körper in allen Terpentinölen, welche ich untersuchen konnte, und auch in vielen anderen Terebenen vorhanden ist.

Einen Versuch zur Abscheidung dieses aldehydartigen Körpers glaubte ich vorerst nur mit dem geringen Vorrath von Terpentinöl machen zu sollen, welcher im Laboratorium aufbewahrt und rektificirt worden und dessen Schicksale mir genau bekannt waren. Etwa 250 g Oel wurde zwei Mal mit je $\frac{1}{4}$ Volum mässig concentrirter Lösung von Natriumbisulfit ausgeschüttelt, die getrennte Sulfitlösung zur Entfernung suspendirten Oeles zwei Mal mit Aether extrahirt, dann mit Natriumcarbonat neutralisirt und wieder zwei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung wurde zur Reinigung wieder in Natriumbisulfit gelöst und die ganze Operation ein zweites Mal durchgeführt.

In dieser Weise erhielt ich in zwei Operationen etwa $1\frac{1}{2}$ g (circa $\frac{1}{2}$ pCt. des Oeles) einer dicken, gelblichen, öligen Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck nicht zu destilliren scheint. Sie besitzt einen starken, fast virösen, nicht an Terpentinöl, wohl aber entfernt an Cuminol erinnernden Geruch, ist fast unlöslich in Wasser, wirkt auf ammoniakalische Silberlösung energisch reducirend und färbt selbst in sehr geringen Mengen das Fuchsinreagens tief blauviolett. Bei grösseren Mengen entsteht eine kupferglänzende Verbindung, wie ich sie früher mit anderen Aldehyden erhalten habe. An der Luft verändert sich die Verbindung leicht und bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei $50-60^{\circ}$ entsteht eine weisse feste Säure, von welcher ich nur feststellen konnte, dass es keine Campher Säure ist und auch keine Abietinsäure zu sein scheint. Das Oel verbindet sich mit Ammoniak und mit Anilin; das Anilinderivat ist farblos und krystallinisch. Die Verbindung mit Natriumbisulfit ist ziemlich löslich und ich habe sie mit geringen Mengen bis jetzt nicht krystallinisch erhalten. Aus Vorstehendem ersicht man, dass dieses Oxydationsprodukt des Terpentinöls alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt.

Trotz des geringfügigen Materials habe ich der Versuchung nicht widerstehen können, ein annäherndes Bild von der Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde etwa die Hälfte in das Anilinderivat übergeführt und dieses durch verdünnte Salzsäure von überschüssigem Anilin befreit. Bei dem Versuch, die noch gelblich gefärbte krystallinische Verbindung durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Kohle weiter zu reinigen, zeigte sich indessen der leidige Charakter der Verbindungen der Terebengruppe. Die Lösung färbte sich tief gelb und die Verbindung konnte nur gelb und amorph wiedergewonnen werden. Das Material reichte

gerade zu einer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und zu einer Stickstoffbestimmung und es wurde dabei erhalten:

Kohlenstoff	74.17 pCt.
Wasserstoff	8.45 »
Stickstoff	5.50 »

Auf ein Anilinresiduum ($N \cdot C_6H_5$) berechnet, entsprechen diese Werthe annähernd der Formel $C_{10}H_{16}(C_6H_5 \cdot N)O_2 \approx C_{16}H_{21}NO_2$, welche verlangt:

Kohlenstoff	74.13 pCt.
Wasserstoff	8.11 »
Stickstoff	5.41 »

Diese Formel würde auf ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O_3$ oder auf eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$ hindeuten, wie sie Kingzett in kleiner Menge aus oxydirtem Terpentinöl erhalten konnte und als Camphersäure ansprach. — Es ist natürlich, dass eine einzige Analyse einer vielleicht schon etwas veränderten Anilinverbindung keine grosse Bedeutung beanspruchen kann. Sie sollte nur andeuten, in welcher Richtung man die Zusammensetzung dieses Aldehyds zu suchen habe. Etwas grössere Mengen von Terpentinöl sind bereits zur langsamen Oxydation hingestellt und spätere Untersuchungen werden die Zusammensetzung des Aldehyds direkt und genauer ergeben.

Die neutralisirte Bisulfidlösung, woraus mit Aether der Aldehyd ausgezogen wurde, giebt mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag einer in Wasser leicht löslichen und daraus durch Salzsäure als gelbes Pulver abcheidbaren Säure, welche ich vorerst nicht weiter untersucht habe.

Es ist bereits oben angegeben worden, dass auch andere Terebene dieses aldehydische Oxydationsprodukt entstehen lassen. Näheres hierüber sowie eine Reihe von Beobachtungen, welche sich auf die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure beziehen, sollen bei späterer Gelegenheit zusammengestellt werden. Hier nur noch die Angabe, dass die intensivste Fuchsinreaktion mit Citronenöl erhalten wurde; man erhält damit sogleich eine tief blaue Lösung.

Florenz. Universitätslaboratorium.

378. Lud. Storch: Ueber die Fällbarkeit des Eisens durch Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 8. August.)

Versetzt man eine Lösung von Zinnchlorid oder Zinnchloridchlorammonium mit einem Ueberschusse eines Eisensalzes und leitet Schwefelwasserstoff ein, so hat die Fällung nicht die rein gelbe Farbe des Zinndisulfids, sondern eine je nach Umständen schmutzig gelbe bis graugrüne. Dies letztere ist der Fall, wenn man eine Lösung von Zinnchloridchlorammonium benutzt, zu der man eine möglichst wenig Salzsäure enthaltende Lösung von Eisenchlorür oder Eisenchlorid im Ueberschusse zusetzt und die Flüssigkeit in überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser eingiesst. Dieser Niederschlag enthält auf 100 Theile Zinn circa 4 Theile Eisen. Wird die Fällung mittelst allmählichen Zusatzes von Schwefelwasserstoffwasser vorgenommen, so bemerkt man deutlich, dass der anfängliche Niederschlag, so lange noch nicht alles Zinn gefällt ist, rein gelb ist, je weiter man aber mit dem Zusatze des Fällungsmittels fortführt, desto missfarbiger erscheint. Er dunkelt durch Stehen oder rascher durch Erwärmen etwas nach. Nur grössere Mengen von Salzsäure können das Mitfallen von Eisen verhindern; man läuft aber dann Gefahr, nicht alles Zinn im Niederschlag zu erhalten. Der oben erwähnte 4 pCt. Eisen enthaltende Niederschlag zeigt nun gegen Reagenzien folgendes Verhalten:

Salzsäure löst ihn leicht und aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid.

Eisessig färbt beim Erhitzen schwarz, welche Farbe bei Zusatz von Wasser wieder in grün umschlägt.

Salpetersäure sowie ammoniakalisches Wasserstoff-superoxyd bildet Zinndioxyd und Eisenoxyd.

Kalilauge löst in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche sich mit der Zeit (nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde) grünlich färbt und nach mehrstündigem Stehen einen grünlich schwarzen Niederschlag absetzt; die Lösung enthält das Zinn, der Niederschlag das Eisen.

Natriumhydrosulfid löst nach einigem Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich beim Stehen grün färbt und einen schwarzen Niederschlag fallen lässt.

Ammoniak löst beim Erwärmen zu einer grünen Flüssigkeit, welche nach mehrstündigem Stehen gleichfalls einen grünschwarzen Niederschlag giebt.

Ammoniummonosulfuret sowie -polysulfuret löst das Zinnsulfid unter Zurücklassung des Eisensulfids.

Die Untersuchung wird mit Rücksicht auf die Trennung der VI. und IV. Gruppe mit Schwefelwasserstoff weiter fortgesetzt und quantitativ untersucht werden, da möglicherweise das Mitfallen der Metalle der IV. Gruppe auf der Bildung von unlöslichen Sulfosalzen beruhen kann und daher ein Interesse hat.

Prag, im August 1883.

379. Lud. Storch: Löslichkeit der Metalle der IV. und V. Gruppe bei Gegenwart von jenen der VI. Gruppe in Schwefelalkalien.

(Eingegangen am 8. August.)

Die von Debray¹⁾ in den Compt. rend. gemachte Mittheilung über die, allerdings schon bekannte²⁾ Löslichkeit des Kupfers in Sulfomolybdaten veranlasst mich zur Veröffentlichung folgender vorläufiger Notiz.

Ausser in den Sulfoarsenaten und Sulfostannaten, was schon von Wöhler beobachtet worden ist, ist das Kupfer auch noch in den Sulfowolframaten und Sulfovanadinen, in geringer Menge in den Sulfoantimonaten löslich. Die Löslichkeit ist eine bedeutende, gleichviel ob man sich des Natriumsalzes oder des Ammoniumsalses der erwähnten Sulfosäuren bedient; dieselbe wird jedoch erhöht, wenn man die Kupferoxydulsalze an Stelle der Oxydsalze benutzt.

Aus einer grösseren Zahl von Versuchen, deren quantitative Untersuchung noch aussteht, und über die später ausführlicher berichtet werden soll, ergibt sich, dass einige der Metalle, die aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden, eine ganz merkliche Löslichkeit in den Sulfosalzen zeigen. Dies gilt vor allem bezüglich des Eisens, Quecksilbers und Cadmiums. Beim Cadmium scheinen die höher geschwefelten Sulfosalze, speciell die höher geschwefelten Sulfostannate, stärker lösend zu wirken.

Verfährt man bei den Versuchen derart, dass man eine verdünnte Metallsalzlösung in die Lösung des Sulfosalzes einträgt, so bleiben die Lösungen entweder klar oder werden colloidal, manchmal setzen sich auch, wenn die Sättigung zu weit gegangen ist, nach längerem (12 bis 24 stündigem) Stehen Niederschläge ab, welche ein Sulfosalz des Metalles darstellen, das sich zuvor in Lösung befand. So z. B. erhält man bei Behandlung von durch Fällung von Eisenchlorid mit molybdänsaurem Ammonium bereiteten Eisenmolybdänat mit Schwefel-

¹⁾ Compt. rend. 96, 1616.

²⁾ H. Rose, Handbuch, Bd. II, 359.

ammonium eine grüne Lösung, welche nach kurzer Zeit einen Niederschlag giebt, der mit Schwefelammonium oder mit Alkohol gewaschen werden konnte. Derselbe ist in reinem Wasser mit rother Farbe löslich und stellt, wie schon Berzelius zeigte, das Eisensulfomolybdänat dar.

Im Allgemeinen stimmte die Löslichkeit der verschiedenen Metalle in den Sulfosalzen der Alkalien mit der Löslichkeit der Sulfosalze der ersteren, wie sie von Berzelius, Rammelsberg und anderen untersucht worden sind, überein, doch liegen einmal über die Sulfostannate der schweren Metalle keine ausführlichen Angaben vor; ferner glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass in manchen Fällen die näheren Umstände, besonders mit Rücksicht auf die quantitativen Trennungen mit Schwefelalkalien, jedenfalls nicht genügend untersucht worden sind.

Ich behalte mir vor in einer nächsten Mittheilung über wegen des Semesterschlusses unabgeschlossen gebliebene Versuche über die Sulfosalze der schweren Metalle und deren Löslichkeit zu berichten.

Prag, im August 1883.

380. Karl Mainzer: Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, werden eine Reihe von gemischten aromatischen Schwefelharnstoffen beim Erhitzen mit Salzsäure so zersetzt, dass jeweilen zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Als wünschenswerth erschien, die Spaltungsversuche auch auf noch andere ähnliche Schwefelharnstoffe auszudehnen, um so sicher festzustellen, ob die erwähnten Reaktionsverhältnisse wirklich durchgehender Art sind oder aber auch Ausnahmen stattfinden.

Ich hielt mich bei diesen weiteren Versuchen an das neue Verfahren von A. W. Hofmann²⁾, aromatische Schwefelharnstoffe unter Benutzung von Phosphorsäure auf Senföle zu verarheiten.

Zuerst habe ich, um mit den Besonderheiten des Hofmann'schen Verfahrens vertraut zu werden, einige schon bekannte Senföle dargestellt.

Auf einen Gewichtstheil Schwefelharnstoff wurden durchweg, nach Vorschrift, ungefähr 2 $\frac{1}{2}$ Gewichtstheile einer Phosphorsäure von 62—63 pCt. Anhydridgehalt angewandt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1412.

²⁾ Diese Berichte XV, 985.

Während ich bei der Bereitung des *p*-Tolylsenföls auf 30 g Diparato-lylschwefelharnstoff nie mehr als 77 pCt. der theoretischen Ausbeute an Senföls erhielt, wurde mit kleineren Mengen Schwefelharnstoff nahezu der theoretische Betrag erzielt.

Vorzüglich eingehend habe ich mich mit der Darstellung der isomeren zwei Naphtylsenföle beschäftigt, deren ich bei der Synthese von später beschriebenen gemischten Schwefelharnstoffen wiederholt bedurfte.

Die grösste Ausbeute an solchen Senfölen ergab sich, wenn 10 g des jeweiligen benutzten Schwefelharnstoffs nicht mehr als etwa 10 Minuten, vom Beginn des Aufschäumens der Masse an, unter Rückfluss mit Phosphorsäure erhitzt wurden.

10 g α -Dinaphtylschwefelharnstoff ergaben 5.5 g α -Naphtylsenföls.

10 g β -Dinaphtylschwefelharnstoff lieferten nahezu 4 g β -Naphtylsenföls¹⁾, während 3 g Schwefelharnstoff unzersetzt blieben.

Uebrigens sei hervorgehoben, dass die Zersetzung der verschiedenen Schwefelharnstoffe wie durch Salzsäure so auch durch Phosphorsäure ganz unterschiedlich rasch vor sich geht. Die Senföle ihrerseits gerathen durch die überschüssige heisse Phosphorsäure, und zwar zum Theil ziemlich schnell, in weitere Reaktion. Daher ist es bei der Darstellung eines neuen Senföls rathsam, in erster Linie durch Vorversuche auszumitteln, bei welcher Zeitdauer des Erhitzens das Senföls am reichlichsten erhalten wird.

Ganz besonders leicht wird durch Phosphorsäure und zwar unter reichlicher Senfölbildung der Diorthotolylschwefelharnstoff gespalten.

22 g des Schwefelharnstoffs erwiesen sich nach 10 Minuten rückfließendem Sieden mit 55 g Phosphorsäurelösung als vollständig zersetzt.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging zunächst klares Oel über, später folgte eine feste, krystallinische Substanz, welche übrigens auch im klaren Oele nach einigem Stehen erschien und nahe bis zur Bildung einer breiigen Masse sich vermehrte.

¹⁾ Zum Umkrystallisiren des β -Naphtylsenföls darf nicht wohl Alkohol genommen werden, sondern ist Petroleumäther anzuwenden. Der Alkohol wirkt nämlich schon bei seinem Siedepunkt auf das β -Naphtylsenföls so ein, dass β -Naphtylsulfurethan entsteht. Das Urethan konnte aus den Mutterlaugekrystallisationen leicht in farblosen Prismen erhalten werden, welche den von Cosiner angegebenen Schmelzpunkt 96—97° zeigten (diese Berichte XIV, 62).

Lässt man α -Naphtylsenföls und 95 procentigen Alkohol anhaltend, etwa 35—40 Stunden, unter Rückfluss sieden, so geht erstere Substanz vollständig in Sulfurethan über. Schmelzpunkt wie oben mitgetheilt. Auch stimmte der Schwefelgehalt des Präparats auf β -Naphtylsulfurethan.

Gefunden 14.00 pCt. Schwefel, berechnet für das β -Naphtylsulfurethan 13.85 pCt.

Die abfiltrirte und umkrystallisirte Substanz schmolz bei 150.5°, während der Schmelzpunkt des Diorthotolylschwefelharnstoffs¹⁾ (aus *o*-Toluidin und *o*-Tolylsenfö), nach meiner Bestimmung bei 156° liegt. Scheinbar war solcher Harnstoff, obschon noch nicht in völlig reinem Zustande, zurückerhalten worden. Dieser Annahme entsprach auch der Schwefelgehalt des krystallinischen Körpers.

Gefunden 13.57 pCt. Schwefel; berechnet für *o*-Tolylsenfö 21.47 pCt., für Diorthotolylschwefelharnstoff 12.50 pCt. Schwefel.

Das Senfö versiedete bei 228—236° und schied besonders die letzten Theile des Destillats nach und nach recht reichlich nadelige bis blätterige Bildungen aus.

Aehnliche Erscheinungen, allerdings nicht angenähert in demselben Betrag, waren mir übrigens auch bei der Darstellung des *o*-Tolylsenfö, unter Anwendung von Salzsäure begegnet.

Ich fand, was schon Lachmann²⁾ hervorhebt, dass das destillirte Senfö Krystallfitter abscheidet und allem Anschein nach nur schwierig rein erhalten werden kann.

Das nachgewiesene Auftreten von Schwefelharnstoff bei der Darstellung von *o*-Tolylsenfö mit Phosphorsäure musste natürlich zu der Annahme rufen, dass das Phosphat des *o*-Toluidins (aus Schwefelharnstoff) beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung, selbst wenn stark überschüssige Säure zugegen ist, doch Base verliert, welche im Destillat mit dem Senfö wieder Schwefelharnstoff bildet.

Dem ist in der That so.

10 g *o*-Toluidin wurden mit sehr stark überschüssiger Phosphorsäure vier Stunden lang, unter Durchleiten von Wasserdampf, destillirt. — Das unter Ausschütteln mit Aether verarbeitete Destillat lieferte 0.59 g *o*-Toluidin. Sdp. 195—198°.

In gleicher Weise unternahm ich auch einen Versuch mit überschüssiger Salzsäure, erhielt aber nur Spuren von *o*-Toluidin.

Unter solchen Umständen möchte es, wenigstens bei der Darstellung mancher Senfö, rathsam sein, das Reaktionsprodukt des Schwefelharnstoffs mit der Phosphorsäure nicht ohne Weiteres, sondern erst nach Zusatz von Salzsäure, zu destilliren.

A priori war voranzusetzen, dass die Phosphorsäure auf die gemischten Schwefelharnstoffe nicht anders einwirken würde, wie die Salzsäure. Dies ist, wenigstens soweit aus zwei Beispielen sich ersehen lässt, auch wirklich der Fall.

¹⁾ Ador und Rilliot, diese Berichte XII, 2301, Schmp. 156°.

Berger, diese Berichte XII, 1854, Schmb. 158°.

Girard, diese Berichte IV, 985, Schmp. 166°.

Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 14, Schmp. 166°.

²⁾ Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 15.

Der Phenyl- β -naphtylschwefelharnstoff, sowie der *p*-Tolyl- α -naphtylschwefelharnstoff, deren Spaltung durch Salzsäure ich schon früher besprochen habe, lieferten auch mit Phosphorsäure ganz übereinstimmend je zwei Senföle und zwei Amine.

Ich habe die folgenden disubstituirten, gemischten Schwefelharnstoffe auf ihr Verhalten zu Phosphorsäure untersucht:

Phenäthyl-phenylschwefelharnstoff,
 Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff,
 Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-phenäthylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

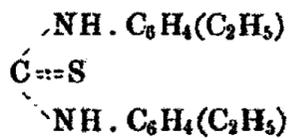
Zur Darstellung dieser Schwefelharnstoffe bedurfte ich, ausser schon bekannter Senföle, das noch nicht beschriebene Phenäthyl- und Phenisobutylsenföle. Letzteres ist im hiesigen Laboratorium zuerst von Hrn. Pahl erhalten worden, der darüber später mittheilen wird.

Das Phenäthylamin, dessen ich als Ausgangsmaterial zum Phenäthylsenföle nöthig hatte, habe ich, nach den Angaben von Benz¹⁾, aus einer Mischung von Aethylalkohol und Chlorzinkanilin dargestellt.

Diparaphenäthylschwefelharnstoff.

Erhitzt man Phenäthylamin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss, so erstarrt die Lösung, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung bedeutend nachgelassen hat, zu einem Krystallkuchen aus grossen, perlenmutterglänzenden Blättchen. Dieselben sind in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich reinen Diparaphenäthylschwefelharnstoff, der in Blättern, hier und da jedoch (namentlich aus Mutterlaugen) auch in langen Nadeln krystallisirte, übrigens stets bei 144° schmolz.

Die Analyse gab zur Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	71.83	71.74	71.70 pCt.
Wasserstoff	7.04	7.45	7.42 „

¹⁾ Benz, diese Berichte XV, 1646.

Darstellung des Phenäthylsenföls.

Durch kochende Phosphorsäurelösung wird der Diparaphenäthylschwefelharnstoff in kurzer Zeit gespalten unter reichlicher Bildung von Phenäthylsenföls.

Schon nach 4 Minuten, vom Aufschäumen der Masse an gerechnet, waren 14 g des Schwefelharnstoffs so gut wie vollständig zersetzt.

Das Reaktionsprodukt darf, behufs Abdestillation des entstandenen Senföls, keineswegs mit Wasser verdünnt werden, sondern man hat unbedingt Salzsäure anzuwenden.

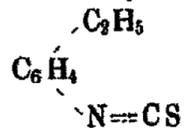
Anderen Falls entsteht im Destillat wieder Schwefelharnstoff, und zwar weit mehr noch wie c. p. bei der Darstellung des *o*-Tolylsenföls. Das Destillat verwandelte sich allmählich in einen dicken Krystallbrei. Die gereinigten Krystalle hatten alle Eigenschaften, inbegriffen den Schmelzpunkt des Diparaphenäthylschwefelharnstoffs.

Auch bei Anwendung von Salzsäure ist die Regressivbildung von Schwefelharnstoff, obschon nur sehr gering, doch nicht völlig zu unterdrücken — wenigstens erschienen bei der Destillation einige Krystallfitter.

Das gesonderte, getrocknete, schliesslich über Phosphorsäureanhydrid rektifizierte Senföl ging in der Hauptmenge von 255.5 bis 256° über.

Die so erhaltene reine Verbindung bildet eine helle, schwach gelblich gefärbte, wie Phenylsenföl riechende Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen sich mischte und in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz nicht erstarrte.

Ihre Analyse stimmte auf Phenäthylsenföl:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Kohlenstoff	66.25	66.50	—	
Wasserstoff	5.53	5.52	—	»
Schwefel	19.63	—	19.61	»

Ausbente an reinem Phenäthylsenföl 70—75 pCt. der theoretischen Menge.

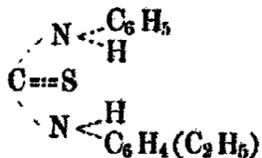
Die bei der Destillation des Senföls mit Wasser zurückgebliebene saure Lösung lieferte auf Zusatz von überschüssiger Lauge u. s. w. so gut wie reines, bei 212—216° versiedendes Phenäthylamin.

Phenäthylphenylschwefelharnstoff.

Phenylsenföl und Anilin wurden in alkoholischer Lösung vermischt. Nahezu unmittelbar erschienen weisse Krystallblätter, welche

nacht und schon vor dem Umkrystallisiren aus warmem Weingeist bei 103—104° schmolzen.

In warmem Alkohol oder Aether ist der neue Körper sehr reichlich löslich. Seine Analyse ergab auf die Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Kohlenstoff	70.31	70.00	—	
Wasserstoff	6.25	6.59	—	
Schwefel	12.50	—	12.33	

Auch dieser gemischte Schwefelharnstoff erleidet beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäurelösung eine sehr rasche Spaltung.

7 g des Harnstoffs waren schon 1 Minute nach dem Aufschäumen der Mischung so gut wie vollkommen zerlegt. Der Vorsicht halber wurde die Reaktionsmasse hier, wie auch bei später beschriebenen Versuchen mit Salzsäure versetzt, und das entstandene Senföl erst dann mit Wasserdampf abdestillirt. Ausbeute an Senföl 3.5 g. Aehnliche Erträge lieferten gleichfalls spätere Versuche.

Das rohe Senföl ging zwischen 220 und 250° über, also innerhalb der Siedepunkte des Phenylsenföls und des Phenäthylsenföls.

Um auf eben genannte Senföle näher zu prüfen, habe ich die von 225—235°, dann von da bis 250° übergegangene Fraktion des Destillats, eine jede für sich, durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200—210° zersetzt; aus den entstandenen salzsauren Salzen wurden die Basen durch Lauge abgeschieden und dann durch Essigsäureanhydrid in ihre Acetylverbindungen übergeführt.

Die Reingewinnung von acetylirtem Phenäthylamin, zumal aus der höher siedenden Senfölfraction, bot keine Schwierigkeiten. Ich erhielt den Acetylkörper, gemäss den über ihn gemachten Angaben¹⁾, aus Wasser in Blättchen, aus verdünntem Alkohol dagegen in Nadeln, welche constant bei 94.5° schmolzen.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, völlig constant und normal schmelzendes Acetanilid darzustellen — selbst nicht aus der zuerst übergegangenen Senfölfraction.

Unter solchen Umständen habe ich die Mutterlaugenkrystallisationen wieder auf freie Base verarbeitet, und in der That lieferte diese mit Chlorwasser die charakteristische Farbenreaktion des Anilins, so dass

¹⁾ Bonz, diese Berichte XV, 1649.

an der Gegenwart von Anilin und also auch an der Präexistenz von Phenylsenfölen nicht zu zweifeln war.

Der Phenäthylphenylschwefelharnstoff zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure in Phenyl- und Phenäthylsenfölen.

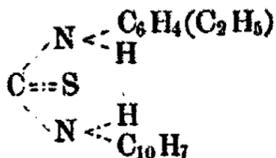
Aus der nach dem Abdestilliren der Senföle gebliebenen sauren Lösung erhielt ich, auf Zusatz von Lauge, ölige Basen, welche von 180—218°, also ungefähr vom Siedepunkt des Anilins bis zu demjenigen des Phenäthylamins, übergingen.

Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus Phenäthylamin und α -Naphtylsenfölen in alkoholischer Lösung. Bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 148° und ist in heissem Alkohol und Aether mässig löslich.

Beim wiederholten Umkrystallisiren des Harnstoffs aus Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt bedeutend, und scheint daher eine Zersetzung einzutreten.

Der Schwefelgehalt des Rohproduktes resp. der nicht umkrystallisirten Substanz spricht für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.46	10.51 pCt.

Angewandt zur Spaltung mit Phosphorsäure 11 g des Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoffs. Die wie üblich vorgenommene Spaltung war etwa 8 Minuten nach Beginn des Aufschäumens der Masse vollständig.

Bei der Destillation mit Wasser erhielt ich wiederum zwei Senföle und zwei Aminbasen — nämlich Phenäthylsenfölen mit dem Siedepunkt gegen 255° und α -Naphtylsenfölen mit dem Siedepunkt bei etwa 315° und dem Schmelzpunkt bei 58°.

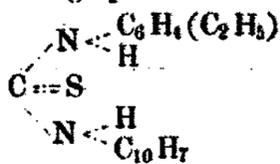
Der aus dem ersten Senfölen und Phenäthylamin dargestellte Schwefelharnstoff hatte alle Eigenschaften des Diparaphenäthylschwefelharnstoffs, schmolz auch wie dieser bei 144°.

Die bei der Spaltung mit Phosphorsäure nebenbei erhaltenen Amine waren Phenäthylamin und α -Naphtylamin mit bekanntem Siede- resp. Schmelzpunkt.

Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

Bildet sich beim Vermischen von Phenäthylamin und β -Naphtylsenfölen in alkoholischer Lösung. Krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen, die bei 158—159° schmelzen und in heissem Alkohol oder Aether mässig löslich sind.

Eine Schwefelbestimmung spricht für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.46	10.76 pCt.

Angewandt 12 g Harnstoff. Das Erhitzen mit Phosphorsäure wurde ca. 5 Minuten über den Beginn des Aufschäumens verlängert. Unveränderte Substanz circa 4 g.

Bei der Destillation mit Wasser erhielt ich zunächst ein öliges Produkt, späterhin eine krystallinische, weisse Substanz.

Das Oel, welches von 253 — 256° versiedete, lieferte mit Phenäthylamin zusammengebracht, weisse, glänzende Blättchen einer offenbar mit Di-*p*-phenäthylschwefelharnstoff identischen Substanz. Schmelzpunkt 143° statt 144°.

Die oben erwähnte krystallinische Substanz schmolz aus Petroleumäther umkrystallisirt, bei 62° und bildete mit Anilin silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 156°.

Letzteres ist der Schmelzpunkt des Phenyl- β -naphtylschwefelharnstoffs, ersterer derjenige des β -Naphtylsenföls, und war sicherlich dieser Körper erhalten worden.

Die Spaltung des Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoffs hat also Phenäthylsenföl und β -Naphtylsenföl ergeben.

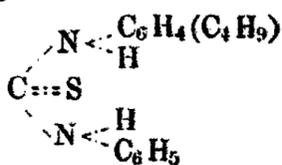
Ueerdies habe ich aus der, nach dem Abdestilliren der Senföle, gebliebenen Lösung Phenäthylamin (Siedepunkt 213—216°) und β -Naphthylamin (Schmelzpunkt 112°) abgeschieden.

Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoff.

Bereitet aus Phenisobutylamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung unter Erwärmen.

Weisse, blätterige Krystallmasse schmilzt bei 152°, ist reichlich löslich in heissem Alkohol.

Die Verbrennung ergab auf die Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.83	71.98 pCt.
Wasserstoff	7.04	7.18 »

Bei Anwendung von 10 g des Harnstoffs war es hinreichend, circa 3 Minuten über den Beginn des Schäumens der Masse hinaus zu erhitzen.

Die hierbei gebildeten Senföle wurden in üblicher Weise gesondert, dann einer fraktionirten Destillation unterworfen, welche gegen 223° anhub und gegen 276° endigte.

Allenfalls entstandenes Phenylsenföl musste sich namentlich in den ersten Theilen des Destillats finden. Ich habe die Fraktion von 223—235° in einer schon früher besprochenen Weise durch Salzsäure zersetzt und aus der salzsauren Verbindung mit Lauge eine Base gewonnen, welche, mehrfach fraktionirt destillirt, schliesslich ungefähr wie Anilin siedete (179—181°) und mit Chlorwasser die Anilinreaktion lieferte. Somit war Phenylsenföl entstanden.

Desgleichen verursachte der Nachweis von Phenisobutylsenföl keinerlei Schwierigkeit, da die letzte Fraktion des Senfölestillates (266—276°) bald zu weissen, grossen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden auf Filtrirpapier gelegt und wiederholt gepresst, bis sie gar keine Flüssigkeit mehr abgaben. Sie schmolzen zuletzt bei 41° und bildeten mit Phenisobutylamin einen in kleinen, weissen Blättchen krystallisirenden Harnstoff vom Schmelzpunkt 191°.

Herr Pahl, der wie schon erwähnt, den Diphenisobutylschwefelharnstoff, sowie das Phenisobutylsenföl zuerst dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt der ersten Verbindung bei 192.5°, denjenigen der zweiten bei 42° an.

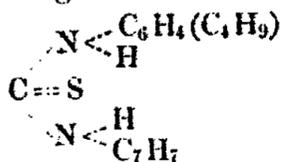
Also war bei der Spaltung des Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoffs nicht nur Phenyl- sondern zudem Phenisobutylsenföl gebildet worden.

Auch erwiesen sich die neben den Senfölen entstandenen Basen als ein Gemenge von Anilin und Phenisobutylamin. Siedepunkt 180—235°.

Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus Phenisobutylamin und *p*-Tolylsenföl. Weisse glänzende Blätter, die bei 137° schmelzen. — Der Schwefelharnstoff ist in Chloroform schon in der Kälte löslich, ferner reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether.

Eine Schwefelbestimmung führte zur Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.74	10.55 pCt.

Phosphorsäure, wie üblich angewandt, wirkte auf den Schwefelharnstoff sehr rasch ein. Derart waren 15 g des Harnstoffs schon 2 Minuten nach Beginn des Aufschäumens der Masse nahezu vollständig gespalten.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging vorwiegend öliges Produkt über, ganz zuletzt folgte krystallinische feste Substanz.

Das vom Wasser gesonderte, dann getrocknete Oel destillierte, wie in früheren Fällen, innerhalb des Siedepunktabstandes der in Betracht kommenden Senföle, nämlich zwischen 235 und 275°, jedoch die Hauptmenge bei 252—270°.

Die bis 252° aufgefangene Fraktion roch nach Anisöl und erstarrte nach einiger Zeit im Eiskasten. Zwischen Filtrirpapier wiederholt abgepresst, schmolz sie bei 26° und war auch gemäss dem übrigen Habitus offenbar *p*-Tolylsenföl.

Zuvor erwähnte krystallinische Substanz schmolz bei 41°; sie bildete mit Anilin einen Schwefelharnstoff vom Schmelzpunkt 151°, sonst 152°.

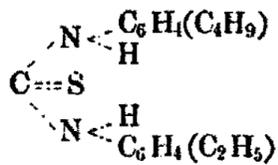
Hiernach hatte sich auch Phenisobutylsenföl gebildet.

Die neben den Senfölen entstandenen Basen, Siedepunkt von 190—235°, erwiesen sich als eine Mischung von *p*-Toluidin und Phenisobutylamin.

Phenisobutylphenäthylschwefelharnstoff.

Werden Phenisobutylamin und Phenäthylsenföl in alkoholischer Lösung vermischt, so scheidet sich die obige Verbindung der Hauptmenge nach körnig krystallinisch aus, aber vereinzelt entstehen auch kleine, glänzende, weisse Prismen. Schmelzpunkt 140°. In siedendem Alkohol ist der Harnstoff reichlich löslich.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.08	73.36 pCt.
Wasserstoff	7.69	7.98 "

Rasche Spaltung durch Phosphorsäure. 12 g des Schwefelharnstoffs waren nach 5 Minuten, vom Aufschäumen der Masse an gerechnet, schon vollständig zerlegt.

Ich erhielt, nach Zusatz von Salzsäure, bei der Destillation mit Wasserdampf nur flüssiges Senföl, das von 225—276° versiedete.

Die Oelfraktion von 255—265° wurde durch Salzsäure vollständig zersetzt, und die entstandenen Basen resp. ihr salzsaures Salz acetyliert

(Essigsäureanhydrid und Natriumacetat). Das acetylierte Produkt habe ich aus verdünntem Weingeist und zwar abtufungsweise krystallisiert.

Zuerst schossen farblose Blätter an, welche einmal umkrystallisiert, ungefähr wie das Phenisobutylacetamid, bei 169.5–170° (normal 170°) schmolzen.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisationen gewann ich die Acetylverbindung von Phenäthylamin, aber nicht vollständig rein. Schmelzpunkt 93°, sonst 94.5°.

Die von 270–276° übergegangene Oelfraktion erstarrte im Eis-schranke, als sie mit einem Partikelchen Phenisobutylsenföls versetzt worden war, durch die ganze Masse hindurch. Schmelzpunkt 41°. Auch schmolz der unter Benutzung von Phenisobutylamin dargestellte Schwefelharnstoff bei 191°.

Der Phenisobutylphenäthylschwefelharnstoff wird somit durch Phosphorsäure, nach Art der übrigen gemischten Schwefelharnstoffe, unter Hervorgehen zweier Senföle zerlegt.

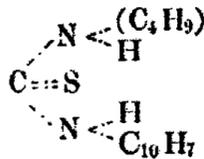
Ausserdem habe ich die Bildung von Phenäthyl- und Phenisobutylamin constatirt.

Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus β -Naphtylsenöl und Phenisobutylamin in weingeistiger Lösung unter Erwärmen. Weisse, kleinblättrige Krystallisation.

Schmelzpunkt 152°, nach dem ersten Umkrystallisiren 159–160°, nach dem zweiten für die Hauptmenge 160°, aber für den Rest höher bis 165°.

Die Analyse des Präparats mit dem Schmelzpunkt 152° bestätigte, dass die Verbindung:



entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.45	75.51 pCt.
Wasserstoff	6.59	6.81 "

Der Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff ist in kaltem Alkohol wenig, auch in kochendem mässig löslich, dagegen relativ leicht löslich in warmem Chloroform.

Bei der Spaltung dieses Schwefelharnstoffs war nicht wie bei früheren Versuchen ein Aufschäumen bemerkbar, und schmolz derselbe ruhig. Ich habe ihn bei Anwendung von 10 g nur wenige Minuten, vom Beginn des Schmelzens an gerechnet, erhitzt.

Die Destillation der Reaktionsmasse, nach Zusatz von Salzsäure, mit Wasserdampf ergab zuerst öliges Produkt, das im Eiskasten fest wurde, später ging etwas weisse krystallinische Substanz über.

Offenbar waren zwei verschiedene Senföle entstanden. Um die einzelnen Verbindungen nachzuweisen, habe ich das Gemisch bei 210° durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Die hierbei erhaltene Lösung schied mit verdünnter Schwefelsäure feine Nadelchen ab, welche, abgewaschen und dann mit Lauge versetzt, ohne Weiteres reines β -Naphthylamin lieferten. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°.

Aus der eingeengten Mutterlauge des wenig löslichen schwefelsauren β -Naphthylamins krystallisirten nadelige Bildungen, welche auf Zusatz von Natronlauge, eine gegen 235° versiedende Oelbase, offenbar Phenisobutylamin, abschieden.

Acetylderivat der Oelbase, Schmelzpunkt 170°. Reaktionsprodukt mit Phenisobutylsenfö 189°, sonst nach meinem Befund 191°.

Die Spaltung des Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoffs liefert also gleichzeitig Phenisobutylsenfö und β -Naphtylsenfö.

Daneben ist das Auftreten von Isobutylamin und β -Naphthylamin nachgewiesen worden.

Zusammenfassung.

Durch concentrirte heisse Salzsäure werden, wie schon früher mitgetheilte Versuche zeigen, der α - und β -Naphthylphenyl- der α - und β -Naphthyl-*o*-Tolyl-, sowie α - und β -Naphthyl-*p*-tolylphenylschwefelharnstoff, ferner der *o*- und *p*-Tolylphenylschwefelharnstoff so zersetzt, dass aus jedem dieser Harnstoffe zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Ganz analog, wie die Salzsäure wirkt, wenigstens soweit die Untersuchung des Phenyl- β -Naphthyl- und des *p*-Tolyl- α -Naphthylschwefelharnstoffs ersehen lässt, die Phosphorsäure in concentrirter heisser Lösung.

Auch die folgenden Harnstoffe, nämlich:

Phenäthyl - phenylschwefelharnstoff,
Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff,
Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff,
Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoff,
Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff.
Phenisobutyl-phenäthylschwefelharnstoff,
Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff

wurden durch Phosphorsäure je in zwei Senföle und zwei Amine gespalten.

Die hier besprochenen zahlreichen, durchaus in demselben Sinne erfolgten Spaltungen berechtigen zur Annahme, dass in Sachen der Uebereinstimmung nicht der Zufall gewaltet hat, wohl aber eine in weiter Ausdehnung gültige Regelmässigkeit vorliegt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. Merz meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Hülfe, die er mir in Rath und That bei dieser Arbeit zu Theil werden liess.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Prof. Merz.

**381. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazo-
verbindungen.**

[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Azotripelbasen.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Azotripelverbindungen, deren erster Vertreter bekanntlich das Phenol-Bidiazobenzol, $C_6H_5N:::NC_6H_3(OH)N:::NC_6H_5$, war, sind entweder Säuren, oder sie haben einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Phenolcharakter. Ich habe es der Mühe werth gefunden, auch einige derartige basische Verbindungen darzustellen, und werde mir erlauben, dieselben in dem Nachstehenden etwas näher zu kennzeichnen.

Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol),
 $C_6H_5N:::NC_6H_2(NH_2)_2N:::NC_6H_5$.

Diese Base bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf das sogenannte Chrysoïdin (Azobenzol-*m*-Phenylendiamin, $C_6H_5N:::NC_6H_3(NH_2)_2$) oder dessen Salzsäureverbindung, und zwar sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Um rasch ein reines Produkt zu erhalten, scheint mir folgende Darstellungsweise den Vorzug zu verdienen. Gleiche Moleküle der kalten alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und freiem Chrysoïdin werden miteinander vermischt und die Mischung ungefähr 24 Stunden werden selbst überlassen. Der während dieser Zeit entstandene braunrothe Niederschlag wird nun von der Mutterlauge¹⁾ getrennt, einige

¹⁾ Dieselbe enthält stets verhältnissmässig viel von einer braunen, amorphen Substanz in Auflösung, mitunter befinden sich darin aber auch noch äusserst geringe Mengen einer zweiten, in hellgelben Nadelchen krystallisirenden Base, die in Chloroform leicht löslich ist und bei 137° schmilzt.

Male mit Alkohol ausgekocht und dann aus heissem Chloroform umkrystallisirt. So erhalten, bildet die neue Base sehr schöne dunkelrothe, glänzende Nadeln, oder beim langsamem Krystallisiren gut ausgebildete, längliche, in der Regel sechsseitige Blättchen. Ebenso wie in Alkohol ist sie auch in Aether nur sehr wenig löslich und gar nicht in Wasser, ziemlich leicht aber in heissem Chloroform und Benzol, aus welchem sie sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausscheidet. Sie ist fast ganz geschmacklos. Bei 250° schmilzt sie zu einem rothbraunen Oel, das sich bei stärkerem Erhitzen unter Verpuffung zersetzt. Von schwachen Säuren wird sie nicht angegriffen, mit gewöhnlichen, starken Mineralsäuren aber verbindet sie sich zu Salzen, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie schon durch Behandlung mit Wasser wieder in ihre näheren Bestandtheile zerlegt werden, und woraus hervorgeht, dass der basische Charakter der Verbindung nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Salzsaures Salz,

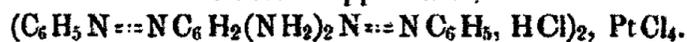


Dasselbe wird als eine violettbraune, amorphe Masse erhalten, wenn man die fein gepulverte Base mit starker Salzsäure erwärmt. Mit kochendem Wasser behandelt, färbt es sich sofort intensiv roth, in folge der Wiederabscheidung der freien Base. Beim Aufbewahren an feuchter Luft wird es nach und nach in derselben Weise zersetzt.

Schwefelsaures Salz.

Es stimmt im Ansehen und Verhalten mit dem oben beschriebenen nahezu vollkommen überein.

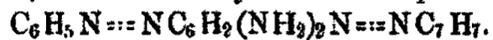
Platindoppelsalz,



Violettbrauner, amorpher Niederschlag, welchen man erhält, wenn man die Lösung der Base in Chloroform mit alkoholischem Platinchlorid versetzt.

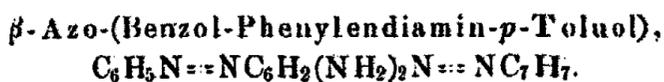
Ich will hier sofort darauf aufmerksam machen, dass auch die im Nachstehenden erwähnten, den eben beschriebenen analoge Basen mit Säuren und Platinchlorid ganz ähnliche Verbindungen liefern und möchte mir somit ersparen, noch ein Mal darauf zurückzukommen.

α -Azo-(Benzol-Phenylendiamin-*p*-Toluol),

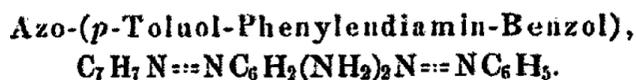


Es wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Azo-*p*-Toluol-Phenylendiamin erhalten, und zwar verfährt man bei seiner Darstellung im Allgemeinen genau ebenso wie bei derjenigen der zuerst erwähnten Base. Dasselbe krystallisirt in dunkelrothen, glänzen-

den Nadeln, welche namentlich in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich sind, von Aether aber ziemlich leicht und von Chloroform schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Auch in heissem Benzol ist es leicht löslich; die kochend gesättigte Lösung in Benzol erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°.



Diese Base wird gleichzeitig mit der eben beschriebenen gebildet, und zwar bleibt sie in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher sich die letztere abgeschieden hat, in Auflösung. Zur Gewinnung derselben wird diese Mutterlauge mit Ammoniak neutralisirt, darauf auf dem Wasserbade eingedampft, der hinterbleibende Rückstand mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit kaltem Chloroform behandelt, durch welche eine braune, amorphe Verunreinigung entfernt wird, während die neue Base nahezu vollständig ungelöst bleibt. Ein Theil derselben bedarf nämlich nahezu 200 Theile kaltes Chloroform zur Auflösung. Von heissem Chloroform dagegen wird sie ziemlich leicht aufgenommen und kann deshalb mit Vortheil durch Umkrystallisiren daraus gereinigt werden. Sie bildet hellgelbe, haarfeine Nadeln, die bei 225° schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Verpuffung zersetzen. In Alkohol und namentlich in Aether ist sie leichter löslich wie die zuvor beschriebene Base, aber ebenso wie diese in Wasser ganz unlöslich. Sie wird bei der in Rede stehenden Reaktion immer nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge gebildet, und da ich die betreffenden Versuche nur in einem mässig grossen Maassstabe angestellt habe, so gelang es mir bisher noch nicht, eine zur Analyse genügende Menge zu erhalten. Dessen ungeachtet jedoch habe ich an der Richtigkeit der für sie aufgestellten Formel keinen Zweifel, denn nicht allein ihre Bildungsweise, sondern auch alle ihre Eigenschaften führen zu der Ansicht, dass sie mit der zuvor beschriebenen Base isomer ist.

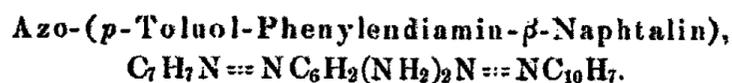


Diese Base entsteht, wenn man salpetersaures *p*-Diazotoluol auf gewöhnliches Chrysoïdin einwirken lässt. Im Ansehen zeigt sie eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit der bei der zuvor beschriebenen Reaktion entstehenden α -Verbindung, mit welcher sie natürlich ebenfalls isomer ist. Sie krystallisirt wie diese in schönen dunkelrothen, glänzenden Nadeln, unterscheidet sich von ihr aber sehr wesentlich durch einen um 22° höheren, nämlich bei 214° liegenden Schmelzpunkt, und durch

ihre viel grössere Schwerlöslichkeit in Chloroform, Benzol und Aether. Während nämlich z. B. 1 Theil derselben beiläufig die 30fache Menge kaltes Chloroform zur Lösung bedarf, ist zur Lösung der gleichen Menge Azo-(Benzolphenylendiamintoluol) schon weniger als die Hälfte davon genügend.

Ebenso wie bei der zuvor beschriebenen, wird auch bei der in Rede stehenden Reaktion stets noch das Auftreten einer verhältnissmässig sehr geringen Menge einer zweiten Base beobachtet, welche auch hier in der alkoholischen Mutterlauge in Lösung verbleibt. Es hat sich ergeben, dass dieselbe identisch ist mit dem vorhin erwähnten β -Azo-(Benzol-Phenylendiamin-*p*-Toluol), mit welchem sie, nach gehöriger Reinigung, in allen ihren Eigenschaften, so namentlich auch in ihrem bei 225° liegenden Schmelzpunkt, vollständig übereinstimmt.

Aus alle diesem ergibt sich, dass, wenn einerseits salpetersaures Diazobenzol auf Azo-*p*-Toluol-Phenylendiamin und andererseits salpetersaures *p*-Diazotoluol auf Azo-Benzol-Phenylendiamin einwirkt, zwar in geringer Menge zwei identische Verbindungen entstehen, dass aber die Hauptprodukte dieser Reaktionen durchaus von einander verschieden sind. Es ist diese Thatsache einigermaassen interessant, zumal Wallach und B. Fischer¹⁾ bei ganz ähnlichen Versuchen mit Resorein und Orcin nur identische Verbindungen erhalten haben. Uebrigens ist diese Abweichung keineswegs irgend wie befremdend, und ist im Grunde genommen ebenso leicht verständlich als wenn z. B. irgend ein Kohlenwasserstoff durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salpetersäure und Chlor, und umgekehrt mit Chlor und Salpetersäure, isomere, ein anderer aber nur identische Chlornitrosstitutionsprodukte liefern würde.



Entsteht durch Einwirkung von salpetersaurem *p*-Diazotoluol auf β -Azonaphthalin-Phenylendiamin²⁾ und bildet sehr kleine, kupferrothe, stark glänzende Blättchen, die in Chloroform sehr leicht löslich sind und durch Alkohol daraus wieder gefällt werden.

Obwohl die erwähnten Basen alle prächtig gefärbt sind, so gelingt es doch auf keine Weise, sie auf Seide oder Wolle oder Baumwolle zu befestigen. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure aber, in welcher sie sämmtlich, und zwar meist mit schmutzig grüner Farbe, löslich sind, können sie in Sulfosäuren übergeführt

¹⁾ Diese Berichte XV, 2814.

²⁾ Aus salzsaurem β -Diazonaphthalin und Phenylendiamin erhalten. Es krystallisirt in hellgelben, in Alkohol leicht löslichen, länglichen Blättchen.

werden, die sich leicht, namentlich vermittelt ihrer Natron- oder Kalisalze, auf die genannten Stoffe fixiren lassen und diesen eine braungelbe Farbe ertheilen. Eine derartige Sulfosäure, welche jedoch auf einem anderen Wege erhalten wurde, will ich hier etwas genauer beschreiben.

Azo-(*p*-Sulfoxybenzol-Phenylendiamin-Benzol),
 $C_6H_4(SO_3H)N:::NC_6H_2(NH_2)_2N:::NC_6H_5.$

Diese Säure entsteht, wenn man mit Wasser zu einem feinen Schlamm zerriebene Paradiazobenzolsulfosäure in eine ihr äquivalente Menge einer wässrigen Lösung von salzsaurem Chrysoïdin einträgt, die Mischung dann unter öfterem Umrühren mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlässt, und schliesslich noch kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Man erhält sie so als eine braune, amorphe Masse, die aber noch stark verunreinigt ist mit einer, gleichzeitig mit ihr entstehenden, schwarzbraunen, harzartigen Substanz, welche sich jedoch leicht entfernen lässt, wenn man die rohe Säure in ihr Kaliumsalz überführt und dieses dann einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei die verunreinigende Substanz in der Mutterlauge verbleibt. Versetzt man nun die verdünnte, wässrige Lösung des gereinigten Kaliumsalzes kochend heiss mit Salzsäure, so wird die neue Säure in einem reinen Zustande, und zwar zunächst amorph ausgeschieden, verwandelt sich aber bei längerem Erhitzen mit der Mutterlauge in krystallinische, mikroskopische Körnchen von dunkelbrauner, beim Trocknen nahezu ganz schwarz werdender Farbe, die auch in Alkohol nur sehr wenig und in Aether gar nicht löslich sind. Die Säure ist geschmacklos und verkohlt beim Erhitzen für sich mit Verpuffung und Bildung eines weissen Rauches.

Kaliumsalz,
 $C_6H_4(SO_3K)N:::NC_6H_2(NH_2)_2N:::NC_6H_5.$

Es krystallisirt in rothbraunen, undeutlichen Blättchen, die namentlich, wenn sie sich noch in der Mutterlauge befinden, schön kupferglänzend sind. Es ist schwer in kaltem und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

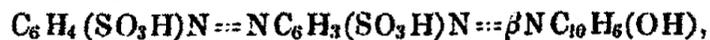
Azo-(*m*-Benzoësäure-Phenylendiamin-Benzol),
 $mC_6H_4(COOH)N:::NC_6H_2(NH_2)_2N:::NC_6H_5.$

Diese Verbindung, welche selbstverständlich ebenfalls einen sauren Charakter besitzt, wurde durch Einwirkung von schwefelsaurer *m*-Diazobenzoësäure auf Chrysoïdin erhalten. Sie stellt einen braunrothen, kaum krystallinischen Niederschlag dar, der in allen neutralen Lösungs-

mitteln entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig, in Alkalien aber sehr leicht mit braungelber Farbe löslich ist, welche Farbe sich auch auf Wolle und Seide befestigen lässt.

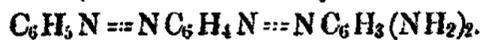
Aus der letzten Nummer dieser Berichte, Seite 1519, ersehe ich, dass sich die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin die obigen Verbindungen als Farbstoffmaterialien hat patentiren lassen, was mich zu einigen Bemerkungen über deren Geschichte veranlasst. Fast alle dieselben wurden von mir schon vor mehreren Jahren dargestellt und untersucht, und was speciell das Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol) anbelangt, so war ich in der That schon vor länger als 6 Jahren in der Lage, sowohl Hrn. Caro als auch Hrn. Witt Proben dieser Substanz überschicken zu können. Allerdings muss ich bekennen, dass ich kaum daran geglaubt habe, dass diese Verbindungen auch eine hervorragende technische Bedeutung gewinnen würden, zu welcher Ansicht ich mich aber auch jetzt noch bekenne, trotzdem es die genannte Firma für wichtig genug gefunden hat, ein Patentrecht darauf zu erwerben.

Wie kaum besonders hervorgehoben zu werden braucht, sind die Reaktionen, nach welchen die im Obigen beschriebenen Verbindungen entstehen, genau übereinstimmend mit der Bildungsweise des Phenol-bidiazobenzol [Azo-(Benzol-Phenolbenzol)], aus salpetersaurem Diazobenzol und Oxyazobenzol. Die Constitution des Phenol-Bidiazobenzols entspricht der Formel $C_6H_5N:::NC_6H_3(OH)N:::NC_6H_5$, wogegen bekanntlich der ihm isomeren Verbindung, welche Caro und Schraube¹⁾ schon im Jahre 1877 durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Phenol erhalten haben, die rationelle Formel $C_6H_5N:::NC_6H_4N:::NC_6H_4(OH)$ zukommt. Aehnlich constituirt wie letztere ist auch das sogenannte Bibricher Scharlach:



und noch mehrere andere, vom Resorcin und Orcin sich ableitende phenolartige Azotripelverbindungen, welche vor einiger Zeit von Wal-lach und B. Fischer nach dem Caro-Schraube'schen Verfahren dargestellt worden sind. Ich werde zeigen, dass sich vermittelst dieser Reaktion auch mit den obigen isomere Azotripelbasen gewinnen lassen.

Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin),



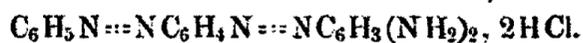
Diese Base wird durch Einwirkung von salzsaurem Diazo-Azo-benzol, $C_6H_5N:::NC_6H_3N_2$, HCl, auf Phenylendiamin erhalten, welche Reaktion ebenfalls schon von Caro und Schraube beobachtet wurde,

¹⁾ Diese Berichte X, 2230.

jedoch verzichteten sie darauf, dieselbe näher zu verfolgen. Das Phenylendiamin kann sowohl in freiem Zustande, als auch in Form seiner Salzsäure-Verbindung verwendet werden, und am besten in wässriger Lösung. Man versetzt eine solche mit einer äquivalenten Menge salzsaurem Diazoazobenzol, überlässt die Mischung einige Tage sich selbst und erhitzt sie dann noch kurze Zeit zum Kochen. Die erhaltene gelbbraune Masse, welche ein salzsaures Salz der neuen Base darstellt, wird nun von der Mutterlauge getrennt und darauf mit verdünntem, kochendem Ammoniak behandelt, durch welches die Base in Freiheit gesetzt wird. Sie wird nun getrocknet und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform mit Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Sie krystallisirt in schön braunrothen Nadeln, welche ebenso wie in heissem Chloroform, so auch in kochendem Benzol, Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, aus der alkoholischen Lösung sich aber nur sehr allmählich wieder abscheiden, und zwar in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Blättchen. Von reinem Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, etwas leichter aber von solchem, welches man mit etwas Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert hat. Wolle und Seide werden durch diese Lösungen braunroth gefärbt, welche Farbe durch Alkalien nicht verändert wird. Sie schmilzt bei 185° zu einem braunen Oele, das in höherer Temperatur verpufft.

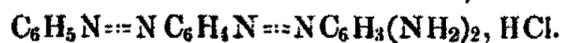
Gewöhnliche englische Schwefelsäure wird schon von Spuren derselben sehr schön violet gefärbt, wogegen sie sich in rauchender Schwefelsäure mit rother Farbe auflöst. Sie hat viel stärker ausgeprägte, basische Eigenschaften, als das ihr isomere Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol) und vermag sogar in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Säuren in Verbindung zu treten.

Zweifach salzsaures Salz,



Dasselbe wird durch Erwärmen der fein gepulverten Base mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure als schwarzbraune, amorphe Masse erhalten, die durch Kochen mit Wasser 1 Molekül Salzsäure verliert und sich so in die nachstehende Verbindung verwandelt.

Einfach salzsaures Salz,



Ausser wie angegeben, bildet sich dieses Salz auch durch Kochen der Base mit verdünnter Salzsäure. Es ist anfangs hellbraun und amorph, verwandelt sich aber bei längerem Erhitzen mit Wasser in stahlgraue, glänzende Nadeln, die auch in der Siedehitze in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

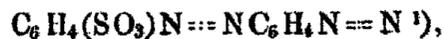
Platindoppelsalz,
 $(C_6H_5N:::NC_6H_4N:::C_6H_3(NH_2)_2, HCl)_2, PtCl_4$.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Platinchlorid, so scheidet es sich als ein aus braunen mikroskopischen Blättchen bestehender Niederschlag ab.

Azo-(Dibenzol-Toluyldiamin),
 $C_6H_5N:::NC_6H_4N:::NC_7H_5(NH_2)_2$.

Dasselbe krystallisirt in hellbraunen Nadeln, die durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf *m*-Diamidotoluol erhalten werden, und welche in jeder Beziehung mit der zuvor beschriebenen Base die grösste Uebereinstimmung zeigen.

Ebenso wie die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Chrysoidine entstehenden Azotripelbasen, können auch die eben erwähnten durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden, und eben solche Sulfosäuren bilden sich auch durch Einwirkung von *p*-Diazoazobenzolsulfosäure,



auf *m*-Diamidobenzol und *m*-Diamidotoluol. Die letzteren will ich hier etwas genauer kennzeichnen.

Azo-(*p*-Sulfoxybenzol-Benzol-Phenylendiamin),
 $C_6H_4(SO_3H)N:::NC_6H_4N:::NC_6H_3(NH_2)_2$.

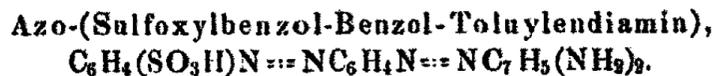
Zur Darstellung dieser Säure wird eine wässrige Lösung von salzsaurem *m*-Diamidobenzol in der Kälte einen Tag lang mit einer äquivalenten Menge *p*-Diazoazobenzolsulfosäure digerirt, darauf kurze Zeit zum Kochen erhitzt und dann die sich als dunkelrothe Masse abscheidende neue Säure durch Filtration von der Mutterlauge getrennt. Man führt sie nun in ihr Kaliumsalz über, reinigt dieses durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser und scheidet sie dann aus der verdünnten, kochenden, wässrigen Lösung desselben durch Salzsäure wieder ab. Man erhält sie so in kupferrothen, mikroskopischen Nadelchen, die auch in Alkohol und Aether nur äusserst wenig löslich sind. Sie ist geschmacklos und verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines purpurfarbenen Rauches und mit Hinterlassung von viel Kohle. Durch englische Schwefelsäure wird sie, wie die ihr entsprechende Base mit schön violettblauer Farbe gelöst.

Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N:::NC_6H_4N:::NC_6H_3(NH_2)_2 + 2H_2O$.

Dasselbe ist durch seine grosse Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser ausgezeichnet, aus welcher es beim Erkalten fast vollständig

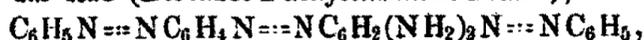
¹⁾ Diese Berichte XV, 2186.

in dunkelbraunrothen, bronzeglänzenden Blättchen nahezu wieder auskrystallisirt. Wolle und Seide, und minder leicht auch Baumwolle, werden von seinen Lösungen schön braunroth gefärbt.



Diese Säure entsteht durch Einwirkung von *p*-Diazoazobenzol-sulfosäure auf *m*-Diamidotoluol. Sie bildet rothbraune, mikroskopische Nadelchen und stimmt mit der zuvor beschriebenen Säure auf das Vollständigste überein, so namentlich auch in ihren Färbeseigenschaften, jedoch liefert sie etwas röthere Töne. Möglicherweise können beide Säuren eine praktische Verwendung finden.

Am Schlusse dieser Mittheilung bemerke ich noch, dass ich auch mehrere Azoquadrupelverbindungen dargestellt und untersucht habe, wie z. B. das Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin-Benzol),



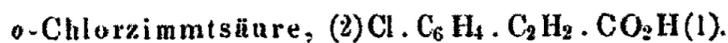
welches ich durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Chrysoidin erhielt. Ich behalte mir vor, über dieselben, so namentlich auch über deren Disulfosäuren, welche kastanienbraun färbende Farbstoffe sind, nächstens etwas ausführlicher zu berichten.

362. S. Gabriel und M. Herzberg: Ueber Abkömmlinge der Zimmt- und Hydrozimmtsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIV.]

(Eingegangen am 4. August.)

Zur Vervollständigung der Reihe der im Phenylkern substituirten Zimmt- und Hydrozimmtsäuren dienen die folgenden Derivate, deren Darstellung und Eigenschaften mit wenigen Worten gegeben werden mögen.



Versetzt man das Nitrat der *o*-Diazozimmtsäure¹⁾ mit der etwa 10fachen Menge rauchender Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt zwischen 40—50° C. starkes Schäumen ein; nach Beendigung desselben wird der entstandene, rothgelbe Brei abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei undeutliche, gelb gefärbte Krystalle resultiren, deren Chlorbestimmung folgende Zahlen lieferte:

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl$	Gefunden
Cl 19.45	19.27 pCt.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte XIV, 479 und S. Gabriel, diese Berichte XV, 2295.

Die Säure schmilzt bei 200°, ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in heissem Benzol, fast nicht in Petroläther und heissem Wasser.

o-Chlorhydrozimmtsäure, $(2)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, wird durch Kochen obiger Verbindung mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor gewonnen; nach ungefähr einstündigem Erhitzen sind die Krystalle der Chlorzimmtsäure verschwunden. Die braune Flüssigkeit wird nun mit Wasser versetzt, wobei sich eine feste, weisse Masse abscheidet, welche sammt dem überschüssigen Phosphor abfiltrirt und von letzterem durch Auflösen in Ammoniak getrennt wird. Die durch Salzsäure aus dem Filtrat wieder abgeschiedene, weisse Substanz krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten Nadeln oder Blättern, deren Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden
C	58.54	58.49 pCt.
H	4.88	5.03 »

Der Schmelzpunkt der *o*-Chlorhydrozimmtsäure liegt bei 96.5°; sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln viel leichter als *o*-Chlorzimmtsäure und besitzt — ebenso wie die übrigen Halogenzimmtsäuren — einen der Hydrozimmtsäure ähnlichen, nur weniger penetranten Geruch, welcher namentlich beim Erhitzen deutlich auftritt.

o-Jodzimmtsäure, $(2)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, wird erhalten, wenn man das oben erwähnte Nitrat der *o*-Diazozimmtsäure mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, vorsichtig erwärmt und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung unter Zusatz von Wasser filtrirt; die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung wird vorher durch einige Tropfen unterschwefligsauren Natriums weggenommen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 212—214° und verhalten sich in Betreff ihrer Löslichkeit wie die entsprechende Chlorzimmtsäure.

Eine Jodbestimmung ergab den erwarteten Prozentgehalt:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$	Gefunden
J	46.35	46.34 pCt.

o-Jodhydrozimmtsäure, $(2)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, entsteht durch Reduction voriger Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, unter Innehaltung der oben angegebenen Verhältnisse. Bei mehrstündigem Erhitzen entweichen beträchtliche Mengen gasförmiger Jodwasserstoffsäure; es resultirte eine in Nadeln

krystallisirende Substanz, welche nur wenig Jod enthielt und deren Schmelzpunkt bei 44° lag, während Hydrozimmtsäure bei 47° schmilzt. Durch zu langes Erhitzen tritt also vollständige Reduction zu Hydrozimmtsäure ein. Kocht man dagegen nur 20—30 Minuten, so erhält man eine aus Wasser in Blättern krystallisirende, bei 102 — 103° schmelzende Substanz, deren Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zeigte, dass Jodhydrozimmtsäure vorliegt.

Berechnet für $C_9H_9O_2J$		Gefunden
C	39.13	38.99 pCt.
H	3.26	3.35 "

Von *m*-Nitrozimmtsäure¹⁾ und *p*-Nitrozimmtsäure ausgehend, kann man in analoger Weise die entsprechenden Monochlor- und Monojod-säuren darstellen; wir führen im Folgenden daher nur die Eigenschaften der betreffenden Substanzen an.

m-Chlorzimmtsäure, $(3)Cl \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H(1)$,

bildet, aus Wasser umkrystallisirt, worin die *m*-Halogenzimmtsäuren leichter löslich sind als die *o*-Verbindungen, undeutliche, gelblich gefärbte, bei 167° schmelzende Nadeln.

Eine Chlorbestimmung derselben gab folgende Werthe:

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl$		Gefunden
Cl	19.45	19.20 pCt.

Ausser in heissem Wasser löst sich die Säure leicht in heissem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Petroläther.

¹⁾ *m*-Nitrozimmtsäure wurde nach Tiemann und Oppermann (diese Berichte XIII, 2060) durch vierstündiges Erhitzen von *m*-Nitrobenzaldehyd (10 Theile) mit Essigsäureanhydrid (14 Theile) und Natriumacetat (4 Theile) bereitet. Zur Reindarstellung der Säure genügt es, das Reactionsproduct in verdünnter, kochender Natronlauge zu lösen, von geringen Mengen ungelöster Substanz zu filtriren und das Filtrat mit Salzsäure zu fällen, und zwar heiss, damit der Niederschlag besser filtrirbar sei.

Die Darstellung der *m*-Amidozimmtsäure aus der *m*-Nitrosäure (diese Berichte XV, 2293) lässt sich noch vereinfachen, wenn man wie folgt verfährt: Die heisse, ammoniakalische Lösung von 1 Theil Nitrosäure wird in eine ammoniakübersättigte, heisse Lösung von 9 Theilen Eisenvitriol gegossen, und wenn die Umwandlung des Eisonoxyduls in -oxyd erfolgt ist, ohne zu filtriren, mit Salzsäure übersättigt und erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist; beim Erkalten derselben scheidet sich farbloses Amidozimmtsäurechlorhydrat aus, welches mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und auf Zusatz von Natriumacetat in die freie Amidosäure verwandelt wird.

Gabriel.

Sie kann durch etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vollständig in

m-Chlorhydrozimmtsäure, $(3)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, übergeführt werden. Diese scheidet sich aus Petroläther in schnee-weissen, leicht löslichen Blättchen ab, welche bei $77-78^\circ\text{C}$. schmelzen; da sie sich bezüglich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit von der *m*-Chlorzimmtsäure unterscheidet, so genüge auch hier eine Chlorbestimmung:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$		Gefunden
Cl	19.24	18.98 pCt.

m-Jodzimmtsäure, $(3)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$.

Schmilzt unter Zersetzung bei $181-182^\circ$, löst sich wenig in Wasser, leichter in Benzol, Petroläther und namentlich heissem Alkohol. Eine Jodbestimmung gab folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$		Gefunden
J	46.35	46.09 pCt.

Die durch halbstündige Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltene, wiederholt aus Wasser umkrystallisirte

m-Jodhydrozimmtsäure, $(3)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werthe:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$		Gefunden
C	39.13	39.58 pCt.
H	3.26	3.48 »

Die Säure krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei $65-66^\circ$ ¹⁾ schmelzen.

p-Chlorzimmtsäure, $(4)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$.

Gelblich, undeutlich krystallinisch, eine Eigenthümlichkeit, welche sämtliche hier erwähnten Halogenzimmtsäuren von den Halogenhydrozimmtsäuren, die gut krystallisiren, unterscheidet.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$		Gefunden
Cl	19.45	19.13 pCt.

Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Aether, leicht in Alkohol. Schmelzpunkt $240-242^\circ$.

¹⁾ Die Säure schmilzt auffallend niedrig; nach Analogie mit anderen halogenhaltigen Verbindungen müsste ihr Schmelzpunkt oberhalb dem der Chlor- und dem der Bromhydrozimmtsäure liegen. Vermuthlich war ein sehr geringer Theil zu Hydrozimmtsäure reducirt worden, welche den Schmelzpunkt herabdrückte.

p-Chlorhydrozimmtsäure, (4) Cl · C₆H₄ · C₂H₄ · CO₂H(1).

Schmilzt bei 124°; löst sich, wie die übrigen Halogenzimmtsäuren, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ Cl		Gefunden
C	58.54	58.30 pCt.
H	4.88	4.79 »

p-Jodzimmtsäure, (4) J · C₆H₄ · C₂H₄ · CO₂H(1).

Zersetzt sich ohne vorangehende Schmelzung gegen 255°. Gelblich, undeutlich krystallinisch.

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ J		Gefunden
J	46.35	46.49 pCt.

p-Jodhydrozimmtsäure, (4) J · C₆H₄ · C₂H₄ · CO₂H(1).

Krystallisiert aus Wasser in weissen Prismen, die bei 140—141° schmelzen.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ J		Gefunden
C	39.13	38.92 pCt.
H	3.26	3.54 »

Nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Chlor-, Jod- und Zimmt-, resp. Hydrozimmtsäuren, unter Hinzufügung der entsprechenden Bromverbindungen, welche bereits früher¹⁾ beschrieben worden sind.

Zimmtsäure 133°.

	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Chlorzimmtsäure	200°	167°	240—242°
Bromzimmtsäure	211—213°	178—179°	251—253°
Jodzimmtsäure	212—214°	181—182°	bei 255° zersetzt

Hydrozimmtsäure 47°.

	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Chlorhydrozimmtsäure	96.5°	77—78°	124°
Bromhydrozimmtsäure	97—99°	75°	136°
Jodhydrozimmtsäure	102—103°	65—66°	140—141°

Im Anschluss hieran beschreiben wir einige Derivate der *p*-Amidozimmtsäure.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 2291.

p-Acetamidozimmtsäure, (4) $\text{NHCOCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ (1) wird erhalten, wenn man *p*-Amidozimmtsäure mit der etwa vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbe, krümelige Masse ab, welche nach dem Aufkochen mit Wasser in langen, farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

	Monacet- verbindung	Diacet- verbindung	Gefunden
N	6.83	5.67	6.96 pCt.

Die vorliegende Verbindung schmilzt zwischen 259—260°, ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast nicht in Aether, Benzol und Petroläther.

Nitriert man den Acetylkörper, indem man ihn in kleinen Portionen zu der fünffachen Menge rother, rauchender Salpetersäure setzt, so findet bei mittlerer Temperatur starke Kohlensäureentwicklung statt. Die salpetersaure Lösung giebt, auf Eis oder Schnee gegossen, eine hellgelbe Masse, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Die Analyse derselben zeigt, dass ein

Dinitroacetamidostyrol, $\begin{matrix} (1) \text{C}_2\text{H}_3 \\ (4) \text{NHCOCH}_3 \end{matrix} \left\{ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2 \right.$, vorliegt.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.81	47.34	— pCt.
H	3.59	3.62	— »
N	16.73	—	16.57 »

Der leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser, fast nicht in Aether lösliche Körper schmilzt bei 211—212°.

Da es in dem Plane der Arbeit lag, die Nitrogruppe nur einmal in den Kern einzuführen, so suchte man die Wirkung der Salpetersäure durch Abkühlung auf —12 bis —14° C. abzuschwächen; als nun die Acetverbindung eingetragen wurde, entwich nur wenig Kohlensäure. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen und die sich abscheidende, schwefelgelbe Masse abfiltrirt und mit Ammoniak versetzt. Der grössere Theil ging in Lösung; die geringe Menge des in Ammoniak unlöslichen Rückstandes, jedenfalls aus einem Mono- oder Dinitrostyrol bestehend, genügte nicht zur näheren Untersuchung. Aus dem ammoniakalischen Filtrat füllte Salzsäure einen gelben Körper, der trotz mehrfachen Lösens aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte; auch sein nicht ganz scharfer Schmelzpunkt (261—266°) deutet darauf hin, dass eine nicht völlig einheitliche Substanz vorlag.

Deshalb stimmte auch ihre Zusammensetzung mit der des gewünschten Körpers, der

Nitro-*p*-acetamidozimmtsäure

nur ungefähr überein.

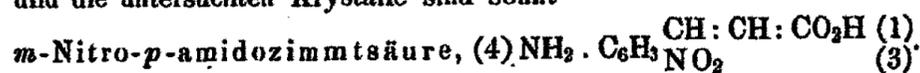
	Ber. f. $C_{11}H_{10}N_2O_5$	Gefunden		
		I.	II.	
C	52.80	50.98	—	pCt.
H	4.00	4.17	—	»
N	11.20	—	11.20	»

Wird diese Verbindung mit wenig concentrirter Natronlauge übergossen, wobei sofort Rothfärbung eintritt, und die Verseifung durch Erwärmen vervollständigt, so scheiden sich beim Erkalten aus der dunkelrothen Lösung rothe, blättrige oder nadelförmige Krystalle ab, welche das leicht lösliche Natriumsalz der Mononitro-*p*-amidozimmtsäure sind. Diese selbst wird aus der heissen, wässrigen Lösung ihres Salzes durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als rothes Pulver erhalten, welches aus heissem Wasser in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 224.5° schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, so gut wie garnicht in Benzol und Petroläther lösen.

Eine Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	51.92	51.71	—	pCt.
H	3.84	3.89	—	»
N	13.46	—	13.28	»

Um nachzuweisen, in welcher Stellung sich die Nitrogruppe zur Carboxylgruppe befindet, wurde der in Alkohol gelöste Körper nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Aethylnitrit gekocht; dadurch musste unter Eliminirung der Amidogruppe entweder *m*-Nitrozimmtsäure oder *o*-Nitrozimmtsäure erhalten werden. Es resultirte jedoch eine chlorhaltige Substanz, deren Chlorgehalt durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernt werden konnte. Ersetzt man die Salzsäure durch Schwefelsäure, so entstehen dagegen gelblich gefärbte Nadeln, die genau den Schmelzpunkt der *m*-Nitrozimmtsäure (197°) zeigen. Die Nitrogruppe befindet sich also zur Carboxylgruppe in der *m*-Stellung, und die untersuchten Krystalle sind somit



m-p-Diamidozimmtsäure, $(3, 4)(NH_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (1) wurde aus obiger Nitroamidozimmtsäure durch Eintragen in eine heisse Lösung von Zinnoxidul-Kali erhalten. Die anfänglich

rothe Färbung verschwindet nach wenigen Augenblicken, und es scheiden sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und nach dem Erkalten gelbe Körner ab, die das schwer lösliche Chlorhydrat der Diamidozimmtsäure sind. Aus der heissen, wässrigen Lösung der Kryställchen wurde durch Zusatz von Natriumacetat die freie Säure in braungelben Nadeln abgeschieden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	60.67	60.44	—	
H	5.62	5.77	—	>
N	15.73	—	15.50	>

Bei $167-168^\circ$ unter heftiger Gasentwicklung schmelzend, in heissem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther.

Bromacetamidostyrol, $(4) NH \cdot COCH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot C_2H_5 (1)$.

Eine erkaltete Lösung von *p*-Amidozimmtsäure in Eisessig wurde tropfenweise mit Brom versetzt. Die Farbe desselben verschwindet anfangs, während Kohlensäure auftritt. Als sich ein geringer Ueberschuss von Brom bemerkbar machte, wurde die Lösung mit kaltem Wasser versetzt, wodurch sich eine schleimige Masse ausschied. Die Ausbeute war sehr gering, da der grössere Theil in der essigsäuren Lösung blieb und beim Eindampfen derselben sich zu einer braunen, harzigen Masse zersetzte.

Der neu entstandene, in Ammoniak unlösliche Körper löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig leicht und scheidet sich aus Wasser in verfilzten, bei 182.5° schmelzenden Nadeln ab.

Eine Brombestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}NOBr$	Gefunden
Br	33.33	32.73 pCt.

Zur Entfernung der Acetgruppe wurde das Bromacetamidostyrol in Salzsäure gelöst. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass von weiterer Untersuchung des Körpers Abstand genommen werden musste.

383. Gerhard Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Das Molybdän soll nach Berzelius ausser den eingehend untersuchten Sulfiden, MoS_2 und MoS_3 , eine weitere Schwefelverbindung, das sogenannte »Uberschwefelmolybdän« (Molybdäntetrasulfid, MoS_4) bilden, dessen Existenzfähigkeit jedoch nach der von dem oben genannten Forscher ausgeführten Analyse höchst unsicher war. Sollte sich wirklich ein Atom Molybdän mit vier Atomen Schwefel verbinden können, so würde die höchste Werthigkeit des Molybdäns gleich acht anzunehmen und hierdurch ein neuer Beweis für die Analogie der Verbindungen des Molybdäns mit denen des Urans geliefert sein, welches letzteres nach den Untersuchungen von Fairley ¹⁾ ein Tetroxyd, UO_4 , zu bilden im Stande ist.

Um die theoretisch wichtige Frage der höchsten Werthigkeit des Molybdäns zu entscheiden, nahm ich auf die gütige Veranlassung des Hrn. Clemens Zimmermann die Untersuchung des »übergeschwefelten Molybdäns« wieder auf, und sei es mir gestattet, kurz die Resultate derselben mitzutheilen, sowie eine Uebersicht über eine Anzahl neuer Oxysulfo-, sowie Sulfo-Verbindungen des Molybdäns zu geben, während ich eine ausführliche Abhandlung an anderer Stelle bringen werde.

Bei den Analysen der im Folgenden zu beschreibenden Molybdänverbindungen bediente ich mich nachstehender Methoden.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Kalium und Natrium wurden als Sulfate gewogen; die Sulfomolybdate wurden zu diesem Zwecke direkt durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, während die Lösungen der Oxysulfomolybdate durch Schwefelwasserstoff zuerst in solche der Sulfomolybdate übergeführt werden mussten. Das Ammoniak wurde nach Destillation mit Natronlauge titrimetrisch vermittelst $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{10}$ Normallösungen, das Molybdän durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt. Der Schwefel wurde nach Oxydation der Substanz durch Bromwasser bei Gegenwart von freiem Alkali als schwefelsaures Baryum gefällt und gewogen.

Sollte Wasser neben Ammoniak bestimmt werden, so wurde die Substanz mit Bleichromat nach Art der Elementaranalyse geglüht.

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. of London XXXI, 127.

Das entweichende Wasser besteht aus demjenigen, welches als solches in der Substanz enthalten ist, und aus dem, welches durch Oxydation des Ammoniaks gebildet wird. Da Letzteres durch Destillation gesondert bestimmt war, so konnte die ihm entsprechende Menge Wasser in Abzug gebracht werden; die Differenz ergab dann den Wassergehalt der Substanz.

I. Oxysulfomolybdate.

Diese Verbindungen sind als Zwischenstufen zwischen den molybdänsauren Salzen und den Sulfomolybdaten zu betrachten, weshalb sie unter dem Namen »Oxysulfomolybdate« zusammengefasst werden können.

A. Normale Orthooxysulfomolybdate.

H. Debray¹⁾ theilte im Jahre 1858 mit, dass er »beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von Ammoniumsulfhydrat und molybdänsaurem Ammonium goldgelbe Nadeln erhalten habe, welche Molybdänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen«. Eine nähere Aufklärung dieser Reaktion folgte nicht. 1859 beschreibt L. Bodenstab²⁾ kleine, hochrothe Krystalle, welche er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von unreiner Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure erhielt. Die Lösung derselben gekocht, setzte beim Erkalten ein rothgelbes, krystallinisches Pulver ab, welches er, wie es scheint, mit den zuerst erhaltenen Krystallen für identisch hielt, und für welches er nach den Ergebnissen einer einzigen Analyse die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ aufstellte. Ein zweites Mal konnte er diese Krystalle nicht erhalten. Die mit dem Bodenstab'schen gelben Pulver identischen gelben Nadeln Debray's können unter folgenden Bedingungen jederzeit rein erhalten werden.

1. Ammoniumorthooxysulfomolybdat.

5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und 25 ccm Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.96 zugesetzt; hierauf wird in die Flüssigkeit, welche auf circa 6° abgekühlt werden muss, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 bis 20 Minuten fallen schöne, goldgelbe Nadeln in grosser Menge nieder. Dieselben werden mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, und Letzterer durch Trocknen im Vacuum wieder entfernt.

¹⁾ Compt. rend. 46, 1102.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 78, 186 (1859).

Die Analysen verschiedener gesondert dargestellter Proben ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet für	
						$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7\text{S}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$
Mo . .	42.39	42.03	42.19	41.90	42.13	42.11	41.74 pCt.
S . . .	28.03	28.01	27.84	27.93	27.95	28.07	27.83 »
NH ₄ .	15.56	15.73	15.68	15.76	15.68	15.78	15.65 »
O . .	14.02	14.23	14.29	14.41	14.24	14.04	14.78 »

1 Molekül $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7\text{S}_2$ bildet bei der Oxydation mit Bleichromat 4 Moleküle Wasser, 1 Molekül $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$ 5 Moleküle Wasser.

	Gefunden		Mittel	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7\text{S}_2$ entsprechen	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$ entsprechen
	I.	II.			
H ₂ O	31.64	31.50	31.57	31.58	39.13 pCt.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass den goldgelben Krystallen Debray's die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7\text{S}_2$ zukommt.

2. Kaliumorthooxysulfomolybdat.

Dasselbe wird analog dem Ammoniumorthooxysulfomolybdat erhalten und krystallisiert in rötlich gelben Nadeln. Dieselben sind in Wasser und verdünnten Lösungen von Kaliumsulfhydrat sehr leicht löslich, weshalb die Ausbeute eine so geringe war, dass nur für eine Molybdänbestimmung Material beschafft werden konnte.

	Gefunden	Berechnet für $\text{K}_2\text{MoO}_7\text{S}_2$
Mo	35.11	35.53 pCt.

B. Primäre Pyrooxysulfomolybdate.

Ausser den krystallisierten Orthooxysulfomolybdaten giebt es noch eine Anzahl amorpher Verbindungen, in denen das Molybdän ebenfalls als Oxysulfid auftritt. Man erhält dieselben durch Einwirkung der Sulfhydrate auf die entsprechenden Sauerstoffsalze des Molybdäns.

1. Primäres Ammoniumpyrooxysulfomolybdat.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammonium — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ — bei circa 90° unter Schütteln tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat, so bildet sich nach einiger

Zeit ein fein vertheilter, rothgelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorammonium beim Erkalten der Flüssigkeit sich zu Flocken zusammenballt. Derselbe wurde mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen. Die Analysen verschiedener, gesondert erhaltener Substanzen, bei 40° getrocknet, zeigten, dass ein Körper von constanter Zusammensetzung vorlag. Bei Zutritt der Luft erhitzt, zersetzt sich die Substanz, weshalb das Trocknen bei verschiedenen Temperaturen wie 100°, 110°, 140°, 240° im Stickstoffstrom vorgenommen wurde. Die Analysen ergaben, dass das amorphe Ammoniumoxysulfomolybdat während des Trocknens in einem indifferenten Gas bei Temperaturen bis zu 100° nur Wasser abgibt; bei 105°—110° beginnt dasselbe unter Verlust von Schwefelverbindungen des Ammoniums sich zu zersetzen, indem zugleich Spuren von Wasser fortgehen.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanzen:

	Mo	S	NH ₄	H ₂ O	O
I	51.67	25.80	4.73	2.79	15.01 pCt.
II	51.61	26.07	4.83	2.59	14.90 »
Mittel	51.64	25.93	4.78	2.69	14.96 »
Für Mo ₂ O ₄ S ₃ NH ₄ H } Berechnet	51.75	25.87	4.86	2.41	15.11 »

Dieser Verbindung kommt also die Formel Mo₂O₄S₃NH₄H zu; sie bildet das erste Beispiel eines primären Oxysulfosalzes. Die ihr entsprechende Oxysulfomolybdänsäure, H₂Mo₂O₄S₃, steht zu der Säure, welche den krystallisirten Oxysulfomolybdaten zu Grunde liegt, im Verhältniss einer Pyro- zur Ortho-Säure. Denn



2. Primäres Natriumpyrooxysulfomolybdat.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Natriumsulphydrat auf eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Natrium, Na₆Mo₇O₂₄ + 22H₂O, in der Wärme erhalten. Feucht bildet es ein hellgelbes amorphes Pulver, in welcher Form es auch durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf Ammoniumpyrooxysulfomolybdat erhalten werden kann; in trockenem Zustande hat es fast dieselbe rothbraune Farbe wie die Ammoniumverbindung, ist jedoch in Wasser viel leichter löslich als diese.

Analysen des bei 100° im Stickstoffstrom getrockneten Natrium-pyroxysulfomolybdats:

	Mo	S	Na	H ₂ O	O
I	50.84	25.42	6.04	2.30	15.40 pCt.
II	51.19	25.57			14.90 »
Mittel	51.02	25.50	6.04	2.30	15.14 »
Für Mo ₂ O ₄ S ₃ NaH Berechnet	51.07	25.53	6.12	2.39	14.89 »

3. Primäres Kaliumpyroxysulfomolybdät.

Die entsprechende Kaliumverbindung von citronengelber Farbe erhält man, wenn man eine concentrirte Lösung von K₂MoO₄ nahe der Siedetemperatur mit Kaliumsulfhydrat versetzt, oder das Ammoniumpyroxysulfomolybdät mit verdünnter Kalilauge behandelt. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich.

Verbindungen anderer Basen mit der Pyroxysulfomolybdänsäure sind ebenfalls existenzfähig und werden an anderer Stelle besprochen werden.

Ausser den soeben beschriebenen giebt es noch andere amorphe Oxysulfomolybdate, welche sich von den Pyroxysulfomolybdaten besonders durch die Schwerlöslichkeit der Kalium- und Natriumsalze auszeichnen. Die genauere Untersuchung dieser Körper, sowie die Feststellung ihrer Zusammensetzung wird in einiger Zeit erfolgen.

II. Sulfomolybdate.

Die Sulfomolybdate sind ausführlicher nur von Berzelius in seiner Abhandlung »Ueber die Molybdänschwefelsalze« beschrieben worden¹⁾. Die in Wasser löslichen Verbindungen Na₂MoS₄, K₂MoS₄, (NH₄)₂MoS₄, erhält man nach ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der betreffenden molybdänsauren Salze und Eindampfen der Flüssigkeiten. Die auf diese Weise erhaltenen theils schmierigen, theils pulverigen Produkte sind jedoch nicht rein, da sich die Sulfomolybdate beim Eindampfen theilweise — das Ammoniumsalz am stärksten — in MoS₃ resp. Verbindungen nach der Formel xMoS₃ . yR¹₂S (y > x) und unter Verlust von Schwefelwasserstoff in Oxysulfomolybdate zersetzen.

¹⁾ Pogg. Ann. LXXXIII, 261.

Eine andere Darstellungsmethode des Kaliumsulfomolybdates, welche darin besteht, dass 1 Theil K_2CO_3 mit 10 Theilen Schwefel und einem grossen Ueberschuss von gepulvertem, natürlichem Schwefelmolybdän erhitzt und der Auszug dieser Schmelze eingedampft wird, hat den gleichen Fehler der leichten Zersetzbarkeit der Sulfomolybdate beim Eindampfen.

A. Monosulfomolybdate.

Die in Wasser löslichen Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w., für welche ich im Gegensatze zu dem unten zu beschreibenden Disulfomolybdat den Namen Monosulfomolybdate vorschlagen möchte, werden rasch und in prächtigen Krystallen nach folgender Methode erhalten, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Monosulfomolybdate in den entsprechenden Alkalisulfhydraten gründet.

1. Ammoniummonosulfomolybdat.

5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.94 versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sich dieselbe anfangs gelb, später tief roth färbt; nach einer halben Stunde fällt plötzlich eine reichliche Menge von zum Theil wohl ausgebildeten Krystallen nieder, welche den Analysen zufolge aus reinem Ammoniummonosulfomolybdat von der Zusammensetzung $(NH_4)_2MoS_4$ bestehen.

2. Kaliummonosulfomolybdat.

Dasselbe wird analog dem Ammoniumsalz durch Behandlung einer Lösung von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm Wasser, welche durch 50 ccm Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.44—1.48 alkalisch gemacht war, mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Die Analysen ergaben für dieses Kaliumsalz die Formel K_2MoS_4 .

B. Disulfomolybdate.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kaliummolybdat, welche mit einer Kalilauge von höherem specifischem Gewicht als bei der Darstellung des Kaliummonosulfomolybdates angegeben wurde, übersättigt war, so erhält man je nach der Concentration ein Gemisch von K_2MoS_4 mit einem rothen, bisher unbekanntem Körper, beziehungsweise diesen allein.

Man stellt letzteren, welchen ich mit dem Namen

Kaliumdisulfomolybdat

bezeichnen möchte, auf folgende Weise rein dar: 5 g molybdänsaures Kalium werden in 10 ccm Wasser gelöst und 60 ccm Kalilauge vom

spezifischen Gewicht 1.53—1.56 zugefügt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit der grösste Theil des Molybdäns in Verbindung mit Kalium und Schwefel als ein röthlich orangefarbenes, fein krystallisirtes Salz aus, welches nach den Analysen von vier gesondert dargestellten Proben die Zusammensetzung $K_6Mo_2S_9$ besitzt.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet für $K_6Mo_2S_9$
Mo	26.81	26.81	26.79	26.91	26.83	26.87 pCt.
S	40.28	40.36	40.24	40.15	40.26	40.30 »
K	33.21	33.06	33.30	33.10	33.17	32.83 »
	100.30	100.23	100.33	100.16	100.26	—

III. Molybdäntetrasulfid.

In seiner Abhandlung »Ueber die Molybdenschwefelsalze« beschreibt Berzelius ein »Uberschwefelmolybdän« von rothbrauner Farbe, für welches er die Zusammensetzung MoS_4 vermuthet, wenn auch nachstehende Analyse desselben keinen Beweis für diese Annahme lieferte.

	Von Berzelius gefunden	Berechnet für MoS_4
Schwefel	55.93	57.14 pCt.
Molybdän	38.13	42.86 »
	94.06	—

Nach den von mir angestellten Versuchen ist in der That ein Molybdäntetrasulfid existenzfähig, welches man auf folgende Weise rein erhalten kann: 10 g Molybdänsäure werden mit 4.799 g reinen getrocknetem Kaliumcarbonat geschmolzen, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und durch 50 cem kochenden Wassers in Lösung gebracht, hierauf die Flüssigkeit bei ca. 12° mit Schwefelwasserstoff übersättigt und in einem Kolben langsam zum Sieden erhitzt und so lange schwach gekocht, bis sich ausser einem schwarzen Pulver auch Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Letztere vermehren sich beim Erkalten der Flüssigkeit und werden mit dem amorphen Rückstand, welcher aus einem Gemisch von MoS_2 und MoS_3 besteht, abfiltrirt. Hierauf wird so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis aus dem Filtrat durch Salzsäure kein MoS_3 , sondern ein durchscheinend rothbrauner Nieder-

schlag gefällt wird. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch Behandlung mit heissem Wasser vom MoS_2 und MoS_3 getrennt, und aus ihrer Lösung nach dem Erkalten durch Salzsäure das zu untersuchende rothbraune Schwefelmolybdän als ein voluminöser Niederschlag gefällt. Dieser mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, zieht sich beim Trocknen zu schwärzlichen, spröden Klümpchen zusammen, welche zerrieben ein zimmtbraunes Pulver bilden. Bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft getrocknet oxydirt sich diese Schwefelverbindung zum Theil, während sie vollständig wasserfrei und ohne eine Veränderung zu erleiden durch Trocknen bei 140° im Schwefelwasserstoffstrom, bis zum constanten Gewicht, erhalten werden kann. Die Analysen von drei auf diese Weise gesondert dargestellten Proben des rothbraunen Schwefelmolybdäns ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel	Ber. für MoS_4
Schwefel . .	57.33	57.36	57.27	57.32	57.14 pCt.
Molybdän . .	42.65	42.76	42.81	42.74	42.86 »
	99.98	100.12	100.08	100.06	—

Die untersuchte Schwefelverbindung des Molybdäns ist also in der That reines Molybdäntetrasulfid, MoS_4 , mithin die höchste Werthigkeit des Molybdäns gleich acht anzunehmen.¹⁾

Auf einen Vergleich der oben beschriebenen Schwefelverbindungen des Molybdäns mit denen der anderen zur Chromgruppe gehörenden Elementen, insbesondere mit denen des Urans werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

384. Gerhard Krüss und S. Oeconomides: »Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen«.

[Aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 10. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine von uns²⁾ die Gründe der Erscheinung mit, dass das Absorptionsspektrum einer Lösung, die zwei- oder mehr gefärbte Substanzen enthält, nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, entspricht,

¹⁾ Eine analoge Untersuchung der Schwefelverbindungen des Wolframs beabsichtige ich in nächster Zeit ausführen zu lassen. Zimmermann.

²⁾ »G. Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen«. Diese Berichte XV, 1243.

sondern dass häufig Verschiebungen, Zusammenziehungen u. s. w. der Streifen stattfinden. Es gelang, die empirischen Belege dafür zu liefern, dass diese Erscheinungen mit chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit im Zusammenhang stehen und nicht durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden. Hieraus ergibt sich, dass die Spektralanalyse uns ein bequemes und schnelles Mittel an die Hand giebt, zu entscheiden, ob in Lösungen, welche zwei oder mehr Farbstoffe enthalten, diese chemisch aufeinander einwirken oder nicht.

Eine weitere, noch zu beantwortende Frage ist nun folgende: Kann man auf spektralanalytischem Wege auch entscheiden, welcher Art diese Einwirkungen sind?

Um der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, stellten wir uns zunächst die Aufgabe, die Absorptionsspektren einer grösseren Anzahl genau untersuchter organischer Verbindungen, die unter einander in nahen Beziehungen stehen, eingehender zu studiren. Hierdurch hofften wir zu entscheiden, ob bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers — der Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch CH_3 , C_2H_5 , NO_2 , NH_2 u. s. w. — gesetzmässige Aenderungen im Absorptionsspektrum desselben entsprechen oder nicht. Eine derartige Arbeit ist bisher noch nicht ausgeführt worden, indem die meisten Angaben über die Absorptionsspektren organischer Verbindungen sich auf eine Schilderung ihres allgemeinen Charakters beschränken.

W. R. Dunstan¹⁾ kommt nach Versuchen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch organische Verbindungen zu folgendem Schluss: »Die Aufnahme von CH_2 in jeder homologen Reihe von Alkoholen, Säuren u. s. w. ist begleitet von einer Absorption des brechbareren Theiles des Spektrums; die Länge des durchgelassenen Spektrums nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab«. Mit dieser Beobachtung stimmen die Mittheilungen von J. L. Soret und A. Rilliet²⁾ überein, welche die Absorption der ultravioletten Strahlen durch Aethyl-, Isobutyl-, Amyl-, Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther untersucht haben. Wenn diese Substanzen wegen der einseitigen Absorption ihrer Spektren, die keinen messbaren Absorptionsstreifen aufweisen, auch wenig zu derartigen Untersuchungen geeignet sind, so machte das Studium ihrer Spektren doch wahrscheinlich, dass mit der Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Methyl eine Verschiebung aller Absorptionsverhältnisse gegen Roth hin verbunden ist. Dieses scheinen auch die Beobachtungen von J. L. Schön³⁾ zu bestätigen, welcher die Absorption des Lichtes durch Methyl-, Aethyl- und Amyl-

¹⁾ Pharm. J. Trans. 11, 54.

²⁾ Compt. rend. 89, 747.

³⁾ Pogg. Ann.

alkohol untersuchte, wobei er jedoch Schichtdicken von 1.6 bis 3.7 m anzuwenden gezwungen war.

Mehr Aussicht auf sichere Resultate versprach deshalb die Untersuchung gefärbter Substanzen, von denen wiederum nur solche zu wählen waren, deren Lösungen Absorptionsstreifen zeigen und nicht nur einseitige Absorption besitzen. So führte z. B. die spektroskopische Untersuchung der Chrysoïdine und verwandter Azofarbstoffe von J. Landauer ¹⁾ auch zu keinem nennenswerthen Resultat.

Zu Messungen sehr geeignet zeigten sich die Lösungen des Indigos und seiner Derivate, deren Absorptionsspektren wir im Folgenden kurz beschreiben wollen. Die Messungen wurden vorgenommen mit einem Universalspektralapparat ²⁾ von A. Krüss in Hamburg, welcher mit symmetrisch zur optischen Axe sich öffnenden Spalten ³⁾ versehen war. Letztere bewirken eine grössere Reinheit der Spektralfarben, als bei Anwendung eines einseitig sich öffnenden Spaltes erzielt werden kann, und vergrössern deshalb die Genauigkeit der Messungen. Bei Anwendung einer Combination von zwei Crown- und einem schweren Flintglasprisma wurde bei einer Ablenkung für $D, = 47^{\circ} 20'$ ein Streuungswinkel von $8^{\circ} 2'$ (A bis H_2) erreicht.

Die Ortsbestimmungen im Spektrum wurden mittelst eines Fadenkreuzes, welches auf einer im Okularschieber befindlichen Glasplatte eingeritzt ist, ausgeführt. Dasselbe kann einerseits durch eine Mikrometerschraube, welche mit Messtrommel und Index für ganze Umdrehungen versehen ist, für sich, andererseits zugleich mit dem Beobachtungsfernrohr durch Mikrometerbewegung mittelst einer grossen Messtrommel und Index für ganze Umgänge bewegt werden. Da das Verhältniss der Ganghöhen beider Mikrometerschrauben bekannt ist, konnten Messungen mittelst der einen Bewegung durch die andere controlirt werden. Indem wir im Uebrigen auf die oben citirte Beschreibung des Apparates von C. H. Wolff verweisen, sei nur noch erwähnt, dass mittelst des Fadenkreuzes Abstände im Spektrum gemessen werden können, welche Lichtarten von 0.00000000014 mm Differenz der Wellenlänge entsprechen.

Die Lösungen des Indigos, sowie aller seiner Derivate, zeigen im Spektralapparat einen Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und D_1 , beziehungsweise D_1 und E, während neben einer geringen Absorption des Roth eine im Vergleich zu dieser ca. 12 Mal stärkere Absorption zwischen F und G stattfindet.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 391.

²⁾ C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker 1880, 56.

³⁾ G. H. Krüss, Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 182.

☒ Nach dem Princip, dass nicht die Lage eines Absorptionsstreifens bei irgend einer Concentration der Lösung für eine Verbindung charakteristisch ist, sondern nur die Lage des Helligkeitsminimums in diesem Streifen, untersuchten wir die uns zu Gebote stehenden Verbindungen. Die Lösungen derselben wiesen das Dunkelheitsmaximum an so verschiedenen Stellen des Spektrums auf, dass es keiner quantitativen photometrischen Messungen bedurfte, um die Lage der stärksten Absorptionen zu bestimmen. Die Lösungen wurden allmählich so weit verdünnt, bis das Spektrum den immer schmäler werdenden Absorptionsstreifen nicht mehr erkennen liess, und bei jedesmaliger Verdünnung die Grenzen des Streifens gemessen. Hierdurch konnten in allen Fällen zwei sehr nahe nebeneinanderliegende Stellen im Spektrum bestimmt werden, zwischen denen sich das Helligkeitsminimum befindet.

1. Indigo in Schwefelsäure gelöst, zeigt nach K. Vierordt ¹⁾ einen Streifen von C 65 D—C 90 D, oder in Wellenlängen ausgedrückt von $\lambda = 613.4 - 596.7$ ²⁾. Wir bedienten uns einer Lösung von Indigo in Chloroform; dieselbe zeigte beim allmählichen Verdünnen den Absorptionsstreifen zuletzt zwischen

$$\lambda_1 = 606.9 \text{ und } \lambda_2 = 602.8.$$

Da nach quantitativen Messungen die Absorption im Spektrum verdünnter Indigolösungen zu beiden Seiten des Helligkeitsminimum eine fast symmetrische ist, so entspricht diesem Minimum auch ein λ_3 , welches annäherungsweise gleich dem arithmetischen Mittel von λ_1 und λ_2 ist:

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = 604.8.$$

2. *m*-Methylindigo, dargestellt aus *m*-Methylbenzaldehyd und Aeton, wurde in Chloroform gelöst und zeigte neben einer stärkeren Absorption des helleren Blau zwischen F und G ebenfalls den für den Indigo charakteristischen Streifen, jedoch an einer anderen Stelle des Spektrums und weniger scharf begrenzt. Das Dunkelheitsmaximum lag zwischen:

$$\lambda_1 = 628.5 \text{ und } \lambda_2 = 610.8.$$

3. *m*-Oxymethylindigo erhalten aus *m*-Oxymethylindigo und Aceton. In Chloroform gelöst bewirkt derselbe eine noch stärkere Absorption des hellen Blau und der roth-gelben Strahlen, als der *m*-Methylindigo; der Absorptionsstreifen ist scharf begrenzt:

$$\lambda_1 = 658.1 - \lambda_2 = 643.4.$$

¹⁾ Zeitschr. für Biologie 1875; Zeitschr. für analytische Chemie XVII, 310.

²⁾ Die Wellenlängen sind in Millionstel eines Millimeters angegeben.

4. Aethylindigo — Aethyl in der Imidogruppe der Seitenkette — wurde ebenfalls in Chloroform gelöst und zeigt ein Spektrum, welches in Bezug auf die Lage der Absorptionen dem des *m*-Oxy-methylindigos gleicht, jedoch den Streifen weniger scharf hervortreten lässt:

$$\lambda_1 = 660.9 \text{ — } \lambda_2 = 644.2.$$

Besonders schlecht begrenzt sind die Streifen in den Absorptionsspektren der beiden folgenden Verbindungen:

5. Monobromindigo¹⁾ — Brom in der Parastellung, bezogen auf den Stickstoff —

$$\lambda_1 = 614.9 \text{ — } \lambda_2 = 597.7.$$

6. Dibromindigo — Brom in der Para- und Orthostellung zur Imidogruppe —

$$\lambda_1 = 628.5 \text{ — } \lambda_2 = 617.5.$$

7. Nitroindigo — NO₂ in der Parastellung zum Stickstoff — ergab in Chloroform gelöst:

$$\lambda_1 = 592.6 \text{ — } \lambda_2 = 578.4.$$

Die Lösungen des Nitroindigos absorbieren ausserdem noch etwas das helle Blau und zugleich nicht unbedeutlich Farben der Region B10C — C18D.

8. Amidoindigo [C—NH(1):NH₂(4)] wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und ergab:

$$\lambda_1 = 595.4 \text{ — } \lambda_2 = 582.3.$$

9. Dibromamidoindigo [Br:Br:NH₂:N:CO — 5:3:4:2:1] in einer Schwefelsäurelösung zeigte ein Absorptionsspektrum, welches ausser den Eigenschaften des Spektrums des Amidoindigos in der Lage der Absorptionen, auch jene des Dibromindigos besass, nämlich dass die Grenzen des Absorptionsstreifen sehr unscharf und deshalb schwer zu messen waren. Es wurde gefunden:

$$\lambda_1 = 590.0 \text{ — } \lambda_2 = 580.2.$$

Die folgende Tabelle stellt die erhaltenen Resultate zusammen. $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ bezeichnet wegen der Symmetrie des Indigostreifens mit sehr grosser Annäherung die Stelle des Dunkelheitsmaximums:

¹⁾ Die Bezeichnungen Monobrom-, Dibrom-, Dibromamidoindigo sind auf die empirischen Formeln C₈H₄BrNO, C₈N₃Br₂NO und C₈H₂.Br₂.NH₂NO zu beziehen.

	In Chloroform gelöst			In Schwefelsäure gelöst		
	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$
Indigo	606.9	602.8	604.8	613.4	596.7	605.1
<i>m</i> -Methylindigo . .	628.5	610.8	619.7	—	—	—
<i>m</i> -Oxymethylindigo	658.1	643.4	650.8	—	—	—
Aethylindigo . . .	660.9	644.2	652.6	—	—	—
Monobromindigo .	614.9	597.7	606.3	—	—	—
Dibromindigo . . .	628.5	617.5	623.0	—	—	—
Nitroindigo	592.6	578.4	585.5	—	—	—
Amidoindigo	—	—	—	595.4	582.3	588.9
Dibromamidoindigo	—	—	—	590.0	580.2	585.1

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff die Absorptionen im Spektrum gegen das weniger brechbare Ende derselben verschiebt, das Entgegengesetzte jedoch durch die Einführung einer Nitro- oder Amidogruppe bewirkt wird. Auffallend muss es bis jetzt erscheinen, dass Aethyl, in die Imidogruppe eingeführt, fast dasselbe Resultat, wie die Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Oxymethyl ergab.

Während die Einführung eines Atoms Brom in den Benzolkern kaum eine Aenderung der das Licht absorbirenden Eigenschaften des Indigos hervorruft, bewirkt die Einführung eines zweiten Atoms Brom eine derartige Veränderung, wie sie der Einführung einer Methylgruppe entspricht und wohl nicht nur den Eigenschaften des Broms als solchen, sondern auch seiner zur Imidogruppe benachbarten Stellung zuzuschreiben ist. Dieses auffallende Verhalten entspricht vollkommen den von A. Baeyer und S. Oeconomides¹⁾ beobachteten Eigenschaften des Mono- und Dibromisatins.

Mittheilungen über weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden in einiger Zeit erfolgen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2093.

395. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Piperidin.

(Eingegangen am 10. August.)

Wird Piperidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 200° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren eine grosse Menge Gas, das sich durch seine Brennbarkeit, Löslichkeit in Wasser und namentlich in concentrirter Schwefelsäure als Methyläther zu erkennen giebt. Bei der Analyse wurde freilich dafür ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden, der aber wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs erklärt werden kann.

Der Röhreninhalt wurde durch Eindampfen von noch rückständigem Alkohol befreit, dann alkalisch gemacht und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch Kali die Base abgeschieden und über Kali getrocknet. Der Siedepunkt der so erhaltenen Flüssigkeit lag zwischen 106 und 108°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₃ N
C	72.14	72.7 pCt.
H	13.00	13.17 »

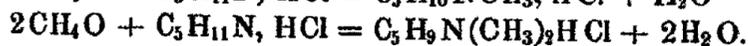
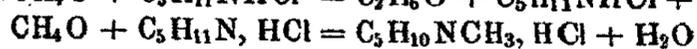
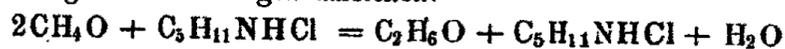
Die Dampfdichtebestimmung der Base im Wasserdampf nach Hofmann ausgeführt und auf H = 2 berechnet lieferte die Zahl 93.2, während das Molekulargewicht des Methylpiperidins 99 beträgt. Es lag hier also offenbar Methylpiperidin vor, das wahrscheinlich noch Spuren von Wasser oder etwas Piperidin enthielt.

In dem Destillationsgefäss schied sich bei fortgesetzter Destillation ein Oel ab, welches von der kalischen Lauge getrennt wurde und sich bei näherer Untersuchung als chlorhaltig, d. h. also als ein Ammoniumchlorid erwies. Dasselbe wurde daher mit festem Kali destillirt und aus dem Destillat die Base in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Der Siedepunkt derselben lag bei 118—120°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₅ N
C	74.48	74.34 pCt.
H	13.20	13.27 »

Diese Base ist demnach Dimethylpiperidin, durch Zerlegung von Dimethylpiperidiniumchlorid entstanden.

Der Verlauf der beobachteten Erscheinungen lässt sich demnach durch folgende Gleichungen darstellen:



Bei dieser Gelegenheit seien mir einige Bemerkungen über die Constitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens gestattet,

2 Verbindungen, welche vor etwa 2 Jahren von A. W. Hofmann entdeckt wurden.¹⁾

Das Dimethylpiperidin entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Piperidin²⁾ und wie aus den eben angeführten Versuchen hervorgeht auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Piperidin. Bildung und Eigenschaften dieser Base widersprechen den aus den Arbeiten Hofmann's abgeleiteten Regeln³⁾ über die Substituierbarkeit der Wasserstoffatome im Ammoniak und seiner Derivate, die bisher eine sehr allgemeine Gültigkeit beanspruchen konnten.⁴⁾ Denn das Dimethylpiperidiniumchlorid, welches sich, wie aus der Natur des Piperidins gefolgert werden kann und wie auch alle seine Eigenschaften bekunden (vergl. auch die obigen Versuche), wie ein Ammoniumchlorid verhält und daher bei der Destillation Methylpiperidin $C_6H_{13}N$ liefern sollte, erzeugt durch Erhitzen mit festem Natron das flüchtige Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N$. Hofmann hat diese Thatsache dadurch erklären wollen, dass er annimmt, es trete das zweite Methyl in den kohlenstoffhaltigen Kern C_5H_{10} ein, ähnlich wie sich nach seinen Untersuchungen das Methylanilin in Toluidin verwandeln lässt. Allein ich glaube, dass gerade die von Hofmann selbst aufgefundenen Thatsachen gegen eine solche Auffassung sprechen und komme also zu einem anderen Resultat. Leitet man nämlich in Dimethylpiperidin einen Strom Salzsäure, so bildet sich neben Chlormethyl wieder das gewöhnliche Methylpiperidin. Es entspricht nun weder unsern Erfahrungen in der Phenylreihe, noch in irgend anderen Reihen, dass ein an Kohlenstoff gebundenes Methyl in solcher Weise aus dem Molekül eliminiert werde, während diese Reaktion vielfach bei an Stickstoff gebundenen Methylgruppen beobachtet ist. Auch steht die Bildung des Dimethylpiperidins nicht in Parallele mit der des Toluidins aus Anilin, wozu eine weit höhere Temperatur nöthig ist.

Ich möchte daher eine andere Deutung dieser Vorgänge vorschlagen, welche auch gleichzeitig zu einer plausiblen Vorstellung über das Piperylen führt.

Dabei gehe ich von der jetzt gebräuchlichen Pyridinformel aus und betrachte das Piperidin als dessen Wasserstoffadditionsprodukt, wie es Königs zuerst vorgeschlagen hat und wie es durch die Versuche von Hofmann, Königs und Schotten sehr wahrscheinlich ist. Ich nehme dann weiter an, dass bei der Bildung des Dimethylpiperidins die eine Valenz zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sich löse, und

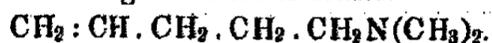
¹⁾ Diese Berichte XIV, 668.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte XIV, 1345.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 175.

⁴⁾ Vergl. übrigens E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. CXC, 106.

dass das zweite Methyl sich mit dem Stickstoff vereinige, so dass das Dimethylpiperidin die folgende Formel erhält:

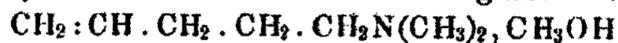


Bei der Behandlung mit Salzsäure wird daraus zunächst eine mit dem Piperidin isomere Base

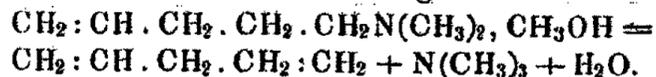


entstehen, die aber sofort wieder in Methylpiperidin verwandelt wird.

Wesentliche Vortheile gewährt diese Ansicht für das Verständniss der Piperylenbildung: die aus dem Dimethylpiperidin durch Jodmethyl und Silberoxyd entstehende Base erhält nun folgende Formel:



und dieselbe zerfällt bei der Destillation glatt nach der Gleichung:

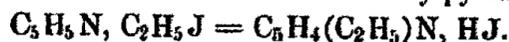


Es wird so erklärt, dass bei der weitem Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylpiperidin nicht Trimethylpiperidin, sondern Trimethylamin gebildet wird, und dass das Piperylen nicht zwei, sondern vier Atome Brom aufnimmt, welche Thatsachen bei der Hofmann'schen Anschauung, wie er dies selbst hervorgehoben hat, nur schwierig zu verstehen sind. Man begreift auch, warum gerade das Piperidin und seine Derivate, Coniin und Tropin, derartige Abweichungen von den Hofmann'schen Regeln zeigen.

386. A. Ladenburg: Ueber die Synthese des γ -Aethylpyridins und die Beziehungen des Pyridins zum Benzol.

(Eingegangen am 10. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich kurz eine Methode beschrieben, welche gestattet aus dem Pyridin seine Homologen darzustellen. Dieselbe besteht in der Einwirkung einer hohen Temperatur auf die Jodalkyladditionsprodukte des Pyridins. Diese lagern sich dann in die jodwasserstoffsäuren Salze der Alkylpyridine um:



Einstweilen habe ich diese Reaktion etwas eingehender bei den Aethylverbindungen studirt, und will heute über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

Das Aethylpyridiniumjodür wird in Portionen von 8—10 g in schwer schmelzbaren Glasröhren eine Stunde auf 290° erhitzt. Es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1410.

bildet sich dann nur sehr wenig Kohle, doch ist der Röhreninhalt geschwärzt und beim Oeffnen entweichen brennbare Gase. Diese wurden in Gasometern aufgefangen und der Analyse unterworfen. Bei 2 Bestimmungen wurde übereinstimmend das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 4 zu 1 gefunden, so dass das Gas als Aethan angesprochen werden kann. Dem entsprechend konnte auch nachgewiesen werden, dass dasselbe durch Brom nicht absorbierbar war, also kein Aethylen oder Acetylen beigemischt enthielt.

Der Röhreninhalt von je 12 Röhren wurde dann mit Wasser und etwas Salzsäure der Destillation unterworfen, wobei kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs übergehen, dessen Untersuchung ich weiter unten beschreiben werde.

Dann wird der Kolbeninhalt mit überschüssigem Kali versetzt und von neuem destillirt. Man erhält zunächst eine klare Flüssigkeit, die viel Base neben wenig Wasser enthält, später schichten sich die Destillate, indem dann hauptsächlich Wasser, das nur wenig Base in Lösung hält, übergeht. Das Wasser wird den Basen durch Kali entzogen und die letztern über Kali getrocknet. Die Menge der so gewonnenen Base ist sehr ansehnlich, sie beträgt etwa 80 pCt. des angewandten Pyridins, doch besteht sie aus einem Gemisch mehrerer Basen, von denen einstweilen nur Pyridin und γ -Aethylpyridin isolirt wurden.

Die Trennung geschah durch Fraktionirung und durch Waschen mit Wasser, in welchem das γ -Aethylpyridin und die höher siedenden Fraktionen nur wenig löslich sind. So habe ich die erhaltene Base hauptsächlich in 3 Fraktionen spalten können.

Die erste und Hauptportion siedet zwischen 115 und 120° und ist unzweifelhaft regenerirtes Pyridin.

Die zweite Fraktion siedet zwischen 152° und 155° und enthält das γ -Aethylpyridin.

Die dritte Fraktion, über die ich später berichten werde, siedet zwischen 165 und 170°.

Das γ -Aethylpyridin ist eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig löslich ist, aber ziemlich viel Wasser auflösen kann. Der Siedepunkt liegt bei 152°, das specifische Gewicht bei 0° beträgt 0.9558, der Geruch ist dem des Pyridins sehr ähnlich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet f. C_7H_9N
C	77.84	78.50 pCt.
H	8.84	8.41 »

Die Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf ergab auf $H = 2$ berechnet 105.4, während das Molekulargewicht 107 beträgt.

Von den Salzen wurden einstweilen nur das Platin- und Gold-doppelsalz näher untersucht. Beide sind leichter löslich als die entsprechenden Pyridinverbindungen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen 6- oder 8seitigen (wahrscheinlich rhombischen) Täfelchen von orangegelber Farbe.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	26.44	26.96 pCt.
H	3.63	3.21 »
Pt	31.43	31.2 »

Das Golddoppelsalz bildet viereckige, wie es scheint rechtwinklige Tafeln oder kleine Octaëder. Es fällt bei Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base zunächst amorph aus, verwandelt sich aber fast augenblicklich in krystallinische Blättchen, die durch zweimalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 120° . Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9NHClAuCl_3$
Au	44.2	44.0 pCt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, die nach der von Weidel und Herzig für das Picolin angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt wurde, erhielt ich ein blaugrünes, selbst in heissem Wasser kaum lösliches Kupfersalz, das nur sehr schwierig durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden konnte. Dabei entstand eine in Wasser schwer lösliche Säure, die in ihren Eigenschaften durchaus identisch mit der γ -Pyridincarbonsäure oder Isonicotinsäure von Skraup²⁾ und Weidel (l. c.) befunden wurde.

Dieselbe schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen bei 306° (nach Skraup bei 205° , nach Weidel bei $309,5^\circ$), indem sie dabei theilweise in schönen Prismen sublimirt und beim Erkalten wieder erstarrt. Im offenen Rohr erhitzt, sublimirt sie ohne zu schmelzen und diese Eigenschaft bietet ein sehr einfaches Mittel zur Reinigung. In heissem Alkohol ist die Säure sehr wenig löslich, viel löslicher in heissem Wasser. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht und liefert ein in wohl ausgebildeten Krystallen anschliessendes Platinsalz. Die Messungen dieser Krystalle, welche Hr. stud. Liweh ausführte und wofür ich ihm noch bestens danke, lieferten mit den Bestimmungen

¹⁾ Monatsheft I, 1.

²⁾ Diese Berichte XII, 2331.

des Dr. Brezina (Monatshefte I, p. 42) sehr nahe übereinstimmende Zahlen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
H ₂ O	5.12	5.20 pCt.
	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	29.8	29.7 pCt.

Eine isomere Pyridincarbonsäure wurde nicht gefunden, obgleich danach gesucht wurde. Der bei 152°–155° siedende Antheil der Basen enthält daher nur γ -Aethylpyridin. Darin muss nach den neuesten Untersuchungen von Skraup die Aethylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff stehen¹⁾.

Es bleibt mir noch übrig, über den flüssigen Kohlenwasserstoff zu berichten, der neben den Basen beim Erhitzen des Aethylpyridiniumjodürs entsteht.

Bei der oben beschriebenen Ausführung der Reaktion bildet sich nur sehr wenig davon, man braucht aber nur 10°–15° höher zu erhitzen, um mehr Kohlenwasserstoff und weniger Base auftreten zu sehen. Gleichzeitig bildet sich alsdann Ammoniak, welches immer in Spuren zu bemerken ist, aber beim Erhitzen über 300° in Massen auftritt; man findet dann auch in den Röhren sehr viel Kohle. Diese gleichzeitige Entstehung von Ammoniak und Kohlenwasserstoff weist darauf hin, dass der Kohlenwasserstoff ein Zerzeugungsprodukt des Pyridins ist.

Nach dem Trocknen siedet der Kohlenwasserstoff von 95°–140°, er besitzt vollständig den Geruch aromatischer Kohlenwasserstoffe. Der zwischen 128° und 138° siedende Theil ward der Analyse unterworfen und gab dabei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₀
C	90.64	90.56 pCt.
H	9.87	9.43 „

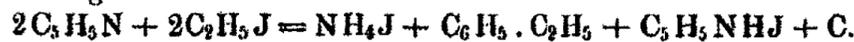
Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde eine Säure erhalten, die unzweifelhaft Benzoesäure war, was durch Schmelzpunkt (120°), Geruch, Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und leichte Sublimirkeit in Nadeln erwiesen wurde.

Die Fraktion 100°–110° wurde ferner durch Salpetersäure nitriert und das erhaltene Nitroprodukt durch Zinn und Salzsäure reducirt. So wurde eine Base vom Geruch des Anilins erhalten, die mit Chlorkalk zuweilen die violette Reaktion gab, meist aber gelbe oder braune Farbstoffe erzeugte.

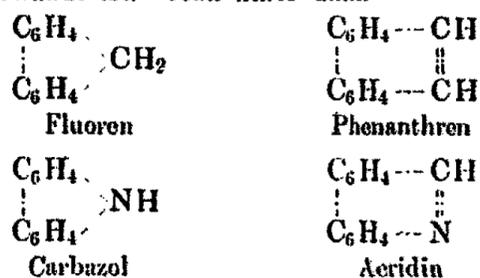
¹⁾ Vergl. Monatshefte IV, 436.

Ich glaube daraus schliessen zu sollen, dass der Kohlenwasserstoff aus Aethylbenzol mit wenig Benzol besteht.

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Pyridin scheint mir von hervorragender Bedeutung¹⁾. Sie liefert eine direkte Begründung der jetzt so gebräuchlichen sog. Körner'schen Pyridin-formel²⁾. Die Bildung des Aethylbenzols ergibt sich aus der Gleichung:



Es versteht sich von selbst, dass bei Zugrundelegung der Prismenformel für das Benzol auch eine ebensolche für das Pyridin nothwendig wird. Dagegen ist es wohl unter diesen Umständen nicht zulässig, für das Pyridin eine Atomverkettung anzunehmen, wie sie kürzlich von Riedel und Bernthsen vorgeschlagen wurde und zwar mit Rücksicht auf die Eigenschaften des Acridins, das von ihnen als ein azotirtes Anthracen angesehen wird. Ich meine, die von Riedel aufgefundenen Thatsachen liessen sich ebenso einfach erklären, wenn man das Acridin als ein azotirtes Phenanthren auffasst, während dann freilich seine Bildung aus Ameisensäure und Diphenylamin weniger glatt und einfach erscheint. Dafür aber wird es ein Abkömmling des Carbazols, mit dem es ja durch seine Entstehung aus Formodiphenylamid verwandt ist. Man hätte dann



und das Pyridin behielte die alte Formel. Die einzige Thatsache, die damit im Widerspruch steht, aber ebenso wenig durch die Anthracenformel des Acridins eine Erklärung findet, ist die allerdings unter Vorbehalt gegebene Behauptung Riedel's, dass die von ihm gewonnene Pyridintricarbonsäure bei der Destillation mit Kalk γ -Pyridin-carbonsäure liefere, wenn man nämlich für diese mit Skraup (s. o.) die Stellung 1.4 festhält.

Meinem Assistenten, Hrn. Stöhr, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich freundlichen Dank.

¹⁾ Dass das Aethylbenzol nicht aus dem Jodäthyl entstanden ist, bedarf wohl kaum einer besonderen Widerlegung, doch werde ich vielleicht in einer spätern Abhandlung noch specielle Gründe dagegen beibringen.

²⁾ Da keine Veröffentlichung Körner's darüber aufzufinden ist, so müsste sie eigentlich Dewar (Zeitschrift 1871, 117) zugeschrieben werden.

397. S. Gabriel und O. Borgmann: Ueber einige Benzylverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Von den Mononitroderivaten der Phenyllessigsäure sind zur Zeit nur zwei, die *o*- und die *p*-Verbindung bekannt, welche bei 137—138° resp. bei 151.5—152° schmelzen. Wir haben die dritte Mononitrosäure dargestellt und verfahren dabei folgendermaassen.

m-Nitrobenzylalkohol¹⁾ lässt sich bereiten, indem man 1 Theil *m*-Nitrobenzaldehyd mit 4 Theilen Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, bis eine braunrothe Lösung entstanden ist. Darnach wird die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten ein braunes Oel — etwa das halbe Gewicht des angewandten Aldehydes — zurücklässt, während in der alkalischen, wässrigen Flüssigkeit *m*-Nitrobenzoësäure zurückbleibt. Der ölförmige *m*-Nitrobenzylalkohol wird in einer mit der Wasserluftpumpe verbundenen Retorte durch längeres Erhitzen auf 100° im Vacuum getrocknet und alsdann mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorids in kleinen Antheilen, wobei jedesmal lebhafte Reaction stattfindet, versetzt, schliesslich im Vacuum auf 100° erhitzt, bis alles Phosphoroxychlorid übergegangen ist. In der Retorte verbleibt *m*-Nitrobenzylchlorid, $(3) \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ (1), als ein bräunliches, bald erstarrendes Oel, welches unter einem Druck von 30—35 mm zwischen 173—183° siedet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhält man das Chlorid in hellgelben, glatten, langen Nadeln, welche bei 45—47° schmelzen, und sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen. Auf die Haut gebracht verursachen sie schmerzhaftes Jacken und Brennen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.70	20.83 pCt.

Zur Ueberführung in die

m-Nitrophenyllessigsäure, $(3) \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (1), wird das Chlorid zunächst in das Cyanid verwandelt, indem man es in der 8—9fachen Menge Alkohols gelöst mit $\frac{1}{3}$ Theil Cyankalium (in ebenso viel Wasser) etwa 2 Stunden am Rückflusskühler kocht. Das Reaktionsgemisch wird darnach auf dem Wasserbad von Wasser und Alkohol befreit, das verbleibende, unreine, ölige Cyanid 2 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht und dann vom abgeschiedenen Harz durch Filtration (durch Glaswolle) getrennt. Die erkaltende

¹⁾ Vgl. Grimaux, Zeitschrift f. Chemie 1867, 562.

Lösung setzt bräunliche Krystalle ab, welche nach dem Lösen in heissem Wasser in langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° anschiessen. Die folgenden Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	53.04	52.67 pCt.
H	3.87	4.24 »
N	7.74	8.17 »

Das Silbersalz der *m*-Nitrophenylelessigsäure, $C_8H_5NO_4Ag$, scheidet sich in farblosen, seidenglänzenden Krystallen aus, wenn man eine heisse, neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit heisser Silbernitratlösung vermischt; das Salz enthielt an

Silber 37.31; berechnet 37.50 pCt.

Durch Eintragen der Nitrosäure in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure, Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und völliges Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade erhält man das Chlorhydrat der

m-Amidophenylelessigsäure, $(3)NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CO_2H$ (1), in feinen, mehr oder weniger gefärbten Nadeln; man löst sie in wenig Wasser, setzt tropfenweis Natronlauge hinzu und filtrirt von den anfänglich sich ausscheidenden amorphen Flocken ab, giebt dann weiter Alkali hinzu, so lange sich beim Reiben mit einem Glasstab Kryställchen abscheiden; letztere löst man in heissem Wasser, kocht mit Thierkohle und erhält beim Erkalten der Lösung schwachgelb gefärbte, tafelförmige, bei $148-149^{\circ}$ schmelzende Kryställchen, deren Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
N	9.32	9.27 pCt.

Wir hielten es für angezeigt, in analoger Weise die Darstellung der *o*-Nitrophenylelessigsäure zu versuchen, welche voraussichtlich bequemer auf diesem als auf dem von Bedson eingeschlagenen Wege erreichbar war, vorausgesetzt, dass es uns möglich wurde, grössere Mengen *o*-Nitrobenzaldehyds zu beschaffen, bei dessen Bereitung nur unter gewissen Cautelen befriedigende Ausbeuten erzielt zu werden scheint. Wir gingen deshalb nicht vom reinen *o*-Nitrobenzaldehyd aus, sondern benutzten das jene Verbindung enthaltende, beim Abpressen des rohen *m*-Nitrobenzaldehyds ablaufende Oel.¹⁾ Selbiges wurde mit der 10fachen Menge Natronlauge durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen; nach Verlauf dieser Zeit hatten sich bräunliche Krystalle abgeschieden, welche über Glaswolle abfiltrirt und mit Wasser, zur Ent-

¹⁾ Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2801.

fernung etwa ausgeschiedenen, nitrobenzoësauren Alkalien, abgewaschen wurden; ihre Menge betrug circa 7 pCt. des Oels. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt verwandeln sich die braunen Krystalle in lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74°, stellen also *o*-Nitrobenzylalkohol dar ¹⁾.

Soll dieser Alkohol in analoger Weise, wie es zuvor bei der Metaverbindung angegeben, in das Chlorid verwandelt werden, so muss man beim Eintragen der kleinen Portionen Phosphorpentachlorid das Gefäss in kaltes Wasser einstellen, weil bei gewisser Temperatur unter Feuererscheinung Verkohlung eintritt; das Reaktionsgemisch, eine dunkle Flüssigkeit, lässt man am besten in flacher Schale an der Luft stehen, bis das Phosphoroxychlorid verdampft ist; es hinterbleibt dann eine Krystallmasse, welche aus warmem Petroleumäther in kalkspathähnlichen, schwachgelben, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 48—49° anschießt. Der Chlorgehalt der Verbindung ergab sich zu

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.67	20.70 pCt.,

es liegt also *o*-Nitrobenzylchlorid vor.

Die Ueberführung desselben in die entsprechende Säure geschah in analoger Weise, wie bei der *m*-Verbindung angegeben; die Ausbeute war gering, doch reichte sie zur Bestimmung des Schmelzpunkts der *o*-Säure aus. Derselbe lag bei 139.5—140°. (Bedson ²⁾ giebt 137 bis 138° an.) Die Säure bildete lange, farblose Nadeln.

Ueber die weitere Untersuchung der vorgenannten Substanzen und ihrer Derivate hoffen wir bald weiter berichten zu können.

388. Hans Schulze: Die »niederen Sulfide« des Phosphors.

(Eingegangen am 13. August.)

Isambert hat in neuester Zeit wiederholt Beobachtungen über die »Subsulfüre« des Phosphors veröffentlicht ¹⁾ und mit Entschiedenheit die Ansicht vertreten, dass jene Körper nur Lösungen und von der Liste der Schwefelverbindungen des Phosphors zu streichen seien. Nichts deutet darauf hin, dass genannter Forscher von einer vor circa drei Jahren erschienenen Abhandlung ²⁾ über denselben Gegenstand

¹⁾ Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, 47; Friedländer und Henriques, loc. cit.

²⁾ Compt. rend. 96, p. 1499, 1628 u. 1771.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. (N. F.) 22, S. 113.

Kenntniss gehabt habe, einer Abhandlung, deren Ergebniss sich mit Isambert's Schlussfolgerung vollständig deckt. Er beobachtete gleich mir, dass die Bildung der »Subsulfüre« aus den Elementen sich ohne Wärmeentwicklung vollzieht, nicht minder, dass ein indifferenter Gasstrom auch bei niederen Temperaturen den gelblichen Flüssigkeiten Phosphor entführt. Ich hatte versucht, durch anhaltendes Erhitzen derselben im Kohlensäurestrom eine vollständige Austreibung des Phosphors zu erreichen, doch scheiterte der Versuch regelmässig an der früher oder später eintretenden Explosion, dem Merkmal der nunmehr erst eintretenden chemischen Vereinigung der bis dahin nur gemischten Elemente. Isambert führte ähnliche Versuche mit besserem Erfolge durch; es glückte ihm durch tagelang fortgesetztes Erhitzen im Vacuum auf 100° allen Phosphor vom zurückbleibenden Schwefel abzudestilliren. Die nunmehr also von zwei Seiten erkannte Möglichkeit, den Phosphor schon bei weit unter seinem Siedepunkte liegenden Temperaturen aus den »Subsulfüren« zu verflüchtigen, ist unvereinbar mit der Annahme einer chemischen Bindung. Dieses Argument allein würde genügen, um die beim Contact von Phosphor und Schwefel entstehenden Flüssigkeiten als Mischungen zu kennzeichnen.

Ich habe indess für diese Auffassung noch weitere nicht minder schlagende Gründe beigebracht. Zunächst habe ich gezeigt, dass die gemäss den Formeln P_4S und P_2S bereiteten flüssigen »Subsulfüre« bei allmählicher Abkühlung nie einheitlich erstarren; das erstere scheidet vielmehr Phosphor, das letztere Schwefel in Krystallen ab. Gegen die noch offene Annahme aber, dass eine zwischen beiden stehende Schwefelphosphorverbindung als chemisches Individuum existire, spricht die Thatsache, dass aus Phosphor und Schwefel auch bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten entstehen, die bei geringer Abkühlung Phosphor abscheiden. Ferner habe ich nachgewiesen, dass durch geeignete abwechselnde Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Chloroform die »Subsulfüre« in ihre Componenten zerlegt werden können, und endlich auch erkannt, dass es — entgegen älteren Angaben — unmöglich ist, jene Flüssigkeiten als solche zu destilliren.

Die nochmalige Zusammenstellung aller gegen die chemische Individualität der »Subsulfüre« sprechenden Thatsachen schien mir geboten, weil neuerdings Lemoine¹⁾ in einer Kontroverse mit Isambert sich für dieselbe erklärt hat. Er gedenkt seine Gründe für solche Auffassung demnächst in der *Encyclopédie chimique*, dirigée par M. Fremy eingehend zu entwickeln. Man darf dem Erscheinen dieser Publikation mit um so grösserem Interesse entgegen sehen, als sie auch

¹⁾ Compt. rend. 96, p. 1630.

die nähere Begründung der von Lemoine vertretenen Ansicht bringen soll, dass die Sulfide P_4S_3 , P_2S_3 und P_2S_5 den Phosphor in der rothen Modifikation enthalten.

Lemoine beansprucht die Priorität für Isambert's Beobachtung, dass das Sulfid P_4S_3 nicht bloß aus rothem, sondern auch aus gelbem Phosphor und Schwefel, insbesondere beim Erhitzen der »Subsulfüre« sich zu bilden vermöge. Ohne Kenntniss von Lemoine's älterer Publikation habe ich seiner Zeit dieselbe Thatsache beobachtet. Die Théses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris 1865, auf welche Lemoine zur Stützung seines Anspruches verweist, sind allerdings so wenig zugänglich (selbst Isambert vermochte nicht sie nachträglich sich zu verschaffen), dass ich die Bemerkung nicht unterdrücken kann, es sei zur Wahrung eines Prioritätsanspruches doch wohl erforderlich, die Beobachtungen an solcher Stelle zu publiciren, dass das Uebersehen, nicht aber die Auffindung unmöglich ist.

Lemoine hat übrigens auch in seiner neuesten Veröffentlichung den grossen Unterschied zwischen den bei niederen Temperaturen aus den Elementen hervorgegangenen und den »explodirten« Flüssigkeiten gänzlich übersehen. Erstere sind Gemische von Phosphor und Schwefel; den Vorgang ihrer Entstehung bezeichnete ich als analog der »Verflüssigung in Wasser löslicher fester Salze in Berührung mit Eis«. Letztere sind Gemische des Sulfides P_4S_3 mit dem nach vollzogener chemischer Vereinigung der Elemente übriggebliebenen Phosphor. Isambert hat den Unterschied beider durch Destillation im Vacuum überzeugend und prägnanter nachgewiesen als mir es möglich war; er zeigte dass beide hierbei Phosphor verlieren, dass aber jene freien Schwefel, diese das Sulfid P_4S_3 zurücklassen.

Dagegen hält Lemoine die »Subsulfüre« für Verbindungen des weissen Phosphors im Gegensatz zu den schwefelreicheren Sulfiden, in denen er die Existenz der rothen Modifikation des Phosphors annimmt. Diese Verbindungen des weissen Phosphors gehen beim Erhitzen über 100° in ein flüssiges Gemisch von Phosphor mit dem (rothen Phosphor enthaltenden) Sulfid P_4S_3 über. Lasse man nunmehr die Temperatur wieder unter 100° herabsinken, so entstehe durch die umgekehrte Reaktion wieder die ursprüngliche Flüssigkeit. Um darum jenes Sulfid zu erhalten, müsse man den freigewordenen Phosphor durch anhaltendes Erhitzen des Gemisches auf 200° in die rothe Modifikation überführen, die nun nicht mehr im Stande ist, beim Sinken der Temperatur auf das Sulfid einzuwirken.

Diese der experimentellen Begründung gänzlich entbehrende Auffassung ist durch Isambert's, sowie durch meine eigenen älteren Versuche genügend widerlegt.

Die in den deutschen Journalen erschienenen Referate genügen nicht, um ein klares Bild von der neuerlichen Kontroverse über die Natur der »Subsulfure« des Phosphors zu gewähren. Ich hielt es darum für gerechtfertigt, die wichtigsten Momente derselben an dieser Stelle kurz darzulegen, nicht minder auch dafür zu sorgen, dass mein Antheil an der Aufklärung der streitigen Verhältnisse nicht in Vergessenheit gerathe.

389. Franz Schütt: Ueber Reduktion von Monobrom-*o*-nitrophenol.

(Eingegangen am 8. August.)

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mittheilung von F. Pfaff¹⁾, dass Monobrom-*m*-nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu *m*-Amidophenol reducirt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dass die relative Stellung der substituierenden Atomgruppen auf dies Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müsste auch das Monobrom-*o*-nitrophenol bei der Reduktion entbromt werden, während nach den Untersuchungen von Staedel über Bromnitro- und Bromamido-Anisole und -Phenetole²⁾ zu erwarten war, dass analog den Aethern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reducirt werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-*o*-nitrophenols beim Reduciren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines *p*-Brom-*o*-nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich theilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Theil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 613.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

Die wässrige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst bei starker Verdünnung tief kirschroth. Bei längerem Stehen setzt sich daraus ein braunrother Schlamm ab.

Die gelbliche, alkoholische Lösung der Nadeln wird durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure rosenroth, durch Ameisensäure gelbroth gefärbt. Durch Essigsäure wird die Farbe nicht verändert. Dabei entsteht zugleich durch Schwefelsäure ein hellrother Niederschlag, bestehend aus rundlichen Drusen mikroskopisch kleiner, sechsseitiger Tafeln. Oxalsäure giebt einen Niederschlag von ganz ähnlichen aber heller gefärbten Tafeln, die nicht die erwähnte Drusenbildung zeigen. Concentrirte Salzsäure giebt einen schwach rothen Krystallbrei von kleinen Blättchen, deren Form nicht erkennbar. Beim Verdunsten der mit Bromwasserstoffsäure versetzten Lösung scheiden sich lange, flache, roseurothe Säulen aus. Die salpetersaure Lösung giebt dunkelrothe, einfache Nadeln, die ameisensaure giebt weisse, stark verzweigte Nadeln, die essigsäure giebt weisse, quadratische Blättchen.

Die Analyse der, 14 Tage über Schwefelsäure getrockneten, Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_3Br(CH_2)OH$	I.	II.
Br	42.55	42.33	42.32 pCt.

Dass sich neben diesem Brom-*o*-amidophenol nicht zugleich auch *o*-Amidophenol bildet, zeigte folgender Versuch:

Monobrom-*o*-nitrophenol wurde, wie oben angegeben, reducirt, das Zinn mit Natriumcarbonat ausgefällt, heiss filtrirt und die alkalische Lösung eingedampft. Beim Erkalten schieden sich bromhaltige Krystallnadeln aus, die den oben erwähnten vollkommen gleichen. Sie wurden von der Flüssigkeit getrennt und letztere dann mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde geglüht und auf Brom geprüft. Er erwies sich bromfrei.

Das *p*-Brom-*o*-nitrophenol wird also beim Reduciren nicht entbromt.

Die Behauptung von F. Pfaff, dass die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinung »keinesfalls in der Stellung gesucht werden könne, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen«, erscheint hiernach wohl nicht berechtigt zu sein, wenn, was allerdings zum mindesten wahrscheinlich, das von Pfaff beschriebene Brom-*m*-nitrophenols ein wahres Bromsubstitutionsprodukt des *m*-Nitrophenol ist.

Darmstadt, Prof. Staedel's Laboratorium.

390. O. Böttinger: Einführung von Phenolen in fette
Ketonsäuren.

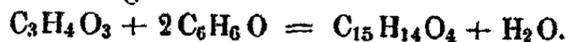
(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwas über zwei Jahren (diese Berichte XIV, 1595) habe ich in einer Anmerkung zu einem in diesen Berichten veröffentlichten Aufsätze angegeben, dass es mir gelungen sei, Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Phenolen zu gewinnen. Obgleich ich seitdem nicht in der Lage war, viel Beobachtungsmaterial zu sammeln, möchte ich doch nicht versäumen, die gewonnenen Resultate der Gesellschaft zu unterbreiten, in der Hoffnung, mir dadurch das ungeschmälerte Recht der Weiterarbeit zu sichern.

Die Brenztraubensäure condensirt sich wie der Aldehyd der Essigsäure in concentrirter Schwefelsäure ungemein leicht mit Phenolen. Unter diesen Bedingungen condensirt sich die Erstere ebenfalls leicht mit Anisol und den Aethern anderer Phenole, weniger leicht mit Acetylphenol oder Phenolcarbonsäuren, z. B. Gallussäure, woran vielleicht die saure Natur der auf einander wirkenden Stoffe ¹⁾ schuld sein mag, denn der Gallussäureäthyläther condensirt etwas leichter wie die Gallussäure; sie unterscheidet sich scharf vom Acetessigäther ²⁾, welcher weder mit Phenol noch mit Pyrogallol zu Condensationsprodukten zusammentritt. Die gewonnenen Stoffe krystallisiren nicht, besitzen demnach Eigenschaften, welche dem Chemiker nicht besonders angenehm sind, beanspruchen aber besonderes Interesse.

1. Brenztraubensäure und Phenol-Diphenopropionsäure.

Zur Darstellung des Condensationsproduktes wird unter stetem Umschütteln Phenol in kleinen Antheilen in die mit einer Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Brenztraubensäure in concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die dunkelrothe Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen, hernach auf Eis gegossen, wodurch das Condensationsprodukt abgeschieden wird. Die Condensation erfolgt nahezu im Sinne der Gleichung:



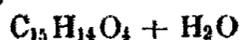
Das weisse Produkt ist körniger, aber nicht eigentlich krystallinischer Beschaffenheit, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Aceton und in Essigäther, krystallisirt jedoch nicht aus diesen Flüssigkeiten, ist unlöslich in heissem Benzol oder in Chloroform, hält diese Körper

¹⁾ Die concentrirte Schwefelsäure scheint als Säure nicht in Betracht zu kommen.

²⁾ Keton? Siehe auch Geuther Ann. Chem. Pharm. 219, 119.

aber hartnäckig zurück. In Aether löst es sich nicht, verflüssigt sich aber in Berührung mit demselben oder mit seinen Dämpfen. In wässrigen Alkalien und in Ammoniak löst sich der Körper leicht auf. Säuren scheiden den Stoff aus diesen Lösungen in Form einer leimartigen Gallerte, welche auf's Filter gebracht wochenlang diese Beschaffenheit beibehält, endlich aber zu einem Pulver zerfällt. Der Körper färbt sich beim Stehen über Schwefelsäure oberflächlich roth, verliert diese Färbung aber wieder beim Stehen an der Luft. Er röthet sich ebenfalls bei nur schwachem Erhitzen, schmilzt noch nicht bei 268°, sondern verkohlt in höherer Temperatur unter Entbindung von weissen und mehr gelben Dämpfen, welche beim Abkühlen etwas eines krystallinischen, in Aether löslichen Stoffes abscheiden, der in Wasser unlöslich zu sein scheint, denn die wässrige Lösung liefert auf Zusatz von Eisenchlorid nur minimale Spuren von Bläuung.

Den analytischen Bestimmungen nach will es scheinen, als wenn der über Schwefelsäure getrocknete Stoff nach der Formel



zusammengesetzt wäre; dieselbe würde 65.21 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff verlangen.

0.237 g Substanz lieferten 0.5631 g Kohlensäure entsprechend 64.8 pCt. Kohlenstoff und 0.1196 g Wasser entsprechend 5.61 pCt. Wasserstoff.

0.1894 g Substanz lieferten 0.4548 g Kohlensäure entsprechend 65.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0920 g Wasser entsprechend 5.4 pCt. Wasserstoff.

0.1753 g Substanz lieferten 0.4251 g Kohlensäure entsprechend 66.09 pCt. Kohlenstoff und 0.0815 g Wasser entsprechend 5.16 pCt. Wasserstoff.

Die analysirten Stoffe entstammten Material verschiedener Darstellung und waren mannigfaltigen Reinigungsproceduren unterworfen worden.

Baryumsalz.

Versetzt man die Lösung des Condensationsproduktes, welches ich Diphenopropionsäure nennen will, in wässrigem Ammoniak mit Chlorbaryum, so entsteht ein durchaus amorpher, in kaltem und warmem Wasser etwas löslicher weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, bei 120° getrocknet und analysirt.

0.3585 g Substanz lieferten 0.1293 g BaSO₄ entsprech. 21.2 pCt. Baryum.

Berechnet für C₁₅H₁₃baO₄: 21.04 pCt. Baryum.

Kalksalz.

Ganz so wie das Baryumsalz wurde auch das Kalksalz der Diphenopropionsäure bereitet. Dasselbe ist weiss, völlig amorph, in kaltem und warmem Wasser schwer löslich. Der Kalkgehalt des Salzes entspricht der Formel $C_{15}H_{13}CaO_4$, welche 7.22 pC. Calcium verlangt. In dem bei 130° getrockneten Salz wurden 7.26 pCt. Calcium gefunden, denn 0.2604 g Substanz lieferten 0.0643 g $CaSO_4$.

Das Silber- und Bleisalz der Diphenopropionsäure sind weisse, amorphe, in Wasser nicht lösliche Niederschläge.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Wird die Diphenopropionsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, so wird sie unter Kohlensäureabgabe zersetzt. Nach dem Erkalten der Röhre ist die Salzsäure ein wenig geröthet, enthält aber fast nichts gelöst; die darin befindliche, scheinbar geschmolzene, schwarze Masse löst sich nicht in Wasser.

Dibromdiphenopropionsäure.

Die Diphenopropionsäure lässt sich leicht bromiren. Zu dem Ende trägt man sie in Chloroform ein, setzt Brom in reichlichem Ueberschusse aber nur ganz allmählich und unter stetem Zerreiben des zusammenbackenden Stoffes zu und lässt mehrere Stunden stehen. Der erzeugte Körper wird hernach von der Flüssigkeit getrennt, zunächst mit Chloroform, nach dem Trocknen (Abblasen) unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, mit Wasser gewaschen. Getrocknet bildet er ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, lichtgelbes, nicht krystallisirbares, electrisches Pulver, welches, wie die Analyse ergab, 38.02 pCt. Brom enthält, da 0.3168 g Substanz 0.2829 g Bromsilber lieferten, folglich der Formel $C_{15}H_{13}Br_2O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist, denn diese verlangt 38.48 pCt. Brom. Wird die Dibromdiphenopropionsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, so verliert sie Brom und Kohlensäure und verwandelt sich in eine schwarze Substanz. Nach meiner Ansicht ¹⁾, die sich auf

¹⁾ Anm. Die Brenztraubensäure liefert mit Pyrogallol einen in Wasser und Essigäther mit rother Farbe löslichen Stoff, welcher von Alkalien mit intensiv blauer Farbe aufgenommen wird und sich in der wässrigen Lösung allmählich von selbst in eine braune Substanz verwandelt, die sich zumal in kaltem Wasser nur mehr wenig löst. Diese Substanz lässt sich bromiren und acetyliren. Das Bromderivat enthält auf 15 Kohlenstoffatome 2 Atome Brom, das Acetylderivat, welches in kalter Sodalösung erst nach längerem Stehen, in warmer Soda und in Alkalien leicht löslich ist, 3 Acetylgruppen. Das Acetylderivat nimmt bei sehr energischem Bromiren, ohne Acetyl abzuspalten,

weitere, hier nicht zu besprechende Beobachtungen stützt, dürfte das Brom in die Methylgruppe eingetreten sein.

Acetyldiphenopropionsäure.

Die Diphenopropionsäure erhitzt sich in Berührung mit Essigsäureanhydrid so stark, dass unter Umständen Aufkochen erfolgt. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen der Substanzen auf 100° beendet. Das Produkt derselben wurde mit Wasser ausgefällt, damit gewaschen — die feinen Theile schweben wochenlang in dem Wasser und trüben dasselbe milchartig —, in Essigäther gelöst und mit Benzol gefällt. Es bildet eine graugelbe, nicht krystallinische Substanz, welche sich leicht in Aceton, schwer in Chloroform löst. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.2234 g Substanz lieferten 0.5708 g Kohlensäure entsprechend 66.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1082 g Wasser entsprechend 5.15 pCt. Wasserstoff.

0.5065 g Substanz lieferten 0.1582 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 24.2 pCt. Acetyl.

Der Formel $C_{15}H_{12}Ac_2O_4$ entsprechen die Werthe:

C = 66.66 pCt., H = 5.26 pCt., Ac = 24.8 pCt.

Die Acetyldiphenopropionsäure löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak auf. Durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum entsteht das weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Baryumsalz. Das bei 120° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.3488 g Substanz lieferten 0.099 g $BaSO_4$ entsprechend 16.69 pCt. Baryum.

Berechnet für $C_{15}H_{11}Ac_2BaO_4$: 16.72 pCt. Baryum.

Acetodibromdiphenopropionsäure.

Zur Bereitung dieser Substanz wurde die Acetodiphenopropionsäure in Chloroform suspendirt und unter gelindem Erhitzen mit Brom behandelt. Das in der vorhin schon beschriebenen Weise gereinigte, in Wasser unlösliche Bromprodukt ist schwach gelb gefärbt. In Be-

zwischen 2 und 3 Atome Brom auf. Diese Bromkörper verlieren beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° alles Brom, Kohlensäure und werden in schwarze, kohleähnliche Substanzen umgewandelt. Uebrigens liefert Tribrompyrogallol unter denselben Umständen auch einen schwarzen Stoff. Die schwarzen Stoffe, auch die, welche sich aus Protocatechusäure und Tannin gewinnen lassen, gleichen einander nur äusserlich; sie besitzen verschiedene Zusammensetzung. Manche lassen sich bromiren.

Nach Haiss (diese Berichte XV, 1478) nimmt unter denselben Bedingungen die Ditolylpropionsäure nur 1 Atom Brom auf.

rührung mit Ammoniak färbt es sich wie die nicht acetylierte Verbindung zunächst violett, dann schmutzig und geht in Lösung, welche auf Zusatz von Chlorbaryum eine amorphe, auch in verdünnter Essigsäure nicht ganz leicht lösliche, weisse Fällung abscheidet. Das getrocknete Bromprodukt enthält 31.6 pCt. Brom, denn 0.2738 g Substanz lieferten 0.1968 g AgBr, ist also entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}Br_2Ac_2O_4$, welche 32 pCt. Brom verlangt, zusammengesetzt. Die Acetylgruppen wurden qualitativ nachgewiesen.

Worms a. Rh., den 12. August 1883.

391. Emil Friedländer: Ueber einige Derivate des α - und β -Naphthols.

(Eingegangen am 13. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen tauschen namentlich die beiden Naphthole ihr Hydroxyl leicht gegen Amid oder auch ein substituirtes Amid aus.

Sie werden beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak wenigstens ganz überwiegend in die zustehenden primären Amine verwandelt, aber auch Ammoniak allein veranlasst diese Metamorphose. Das Chlorzink-Ammoniak bewirkt sogar in vorherrschender Weise eine weitere Reaktion, beziehungsweise die Bildung des α - oder β -Dinaphtylamins.

Durch Einwirkung von Chlorzink-Anilin, auch von Anilin allein oder von salzsaurem Anilin auf β -Naphthol ist das Phenyl- β -naphtylamin dargestellt worden. Dagegen liegen über die sinnverwandte Gewinnung der entsprechenden α -Naphtylverbindung, ebenso über die verschiedenen Tolylnaphtylamine noch keine ausführlichen Mittheilungen vor.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz habe ich die hier befindliche Lücke auszufüllen versucht. Weiter reihen sich an, Versuche über die Spaltung naphtylhaltiger, sekundärer Amine durch concentrirte Salzsäure.

Bei der Darstellung der sekundären Amine benutzte ich als wasserentziehendes Mittel Chlorcalcium. Dasselbe empfiehlt sich, nach mehrfacher Erfahrung im hiesigen Laboratorium, durch besonders glatte Reaktionen.

Uebrigens sind die sekundären Amine, um über den Einfluss des Chlorcalciums bei deren Bildung eine genaue Vorstellung zu erhalten, auch ohne Weiteres aus den Naphtholen und Basen dargestellt worden. In ein Paar Fällen wurden nicht die Basen selbst, sondern ihre Salzsäureverbindungen angewandt.

Zunächst einige Erfahrungen über das

Phenyl- β -naphthylamin.

Dieses sekundäre Amin entsteht in grosser Menge und glatt beim Erhitzen einer Mischung von β -Naphthol und Anilin unter Verschluss mit Chlorcalcium.

Um über die besten Mengenverhältnisse für die Reaktion Auskunft zu erhalten, habe ich verschiedene Mischungen benützt, wie folgt:

- I. 2 Moleküle β -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- II. 1 Molekül β -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- III. 1 Molekül β -Naphthol, 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- IV. 1 Molekül β -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 2 Moleküle Chlorcalcium.

Geht man stets von 15 g β -Naphthol aus, so ergeben sich auf Grund obiger Molekularverhältnisse die folgenden Gewichtsmengen:

- I. 15 g β -Naphthol, 9.7 g Anilin und 5.8 g Chlorcalcium.
- II. 15 » » 19.4 » » 11.6 » »
- III. 15 » » 9.7 » » 11.6 » »

Die Molekularverhältnisse sub IV kamen erst später bei Versuchen, welche bei höherer Temperatur ausgeführt worden sind, in Anwendung. Immer verfuhr ich so, dass völlig wasserfreies, besonders destillirtes Anilin mit den berechneten Mengen an gepulvertem, käuflichem β -Naphthol, sowie geschmolzen gewesenem, ebenfalls gepulvertem Chlorcalcium gut vermengt, dann unter Verschluss erhitzt wurde.

Zunächst habe ich die Gemenge I bis III während 9 Stunden auf 220—230° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bildete in allen drei Versuchsröhren ziemlich übereinstimmend, eine bräunliche, strahlig krystallinische Masse, welcher einige dunkle Theilchen untermengt waren; sie lagerte scharf geschieden über Chlorcalcium.

Der Röhreninhalt wurde, um alles Chlorcalcium sowie eventuell unverändertes Anilin zu entfernen, mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Durchweg trat Schmelzung ein und sammelte sich auf dem Boden des Digerirgefässes ein braunes Oel an. Das von der überstehenden Säure durch Decantiren befreite, hierauf abgewaschene Oel erstarrte in der Kälte zu einer braunen, körnig krystallinischen Masse, welcher noch unverändertes Naphthol durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen wurde.

Das anhaltende Kochen ist nothwendig, da sonst leicht etwas Naphthol zurückbleibt.

Der gut abgewaschene, getrocknete, sowie bis zum ruhigen Fluss erhitzte Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, dunklen Masse.

Die Masse wog bei Versuch I. 12 g
 » » » » » II. 13 »
 » » » » » III. 13 »

Aus 15 g Naphtol sollen theoretisch erhalten werden 22.8 g Phenyl- β -naphtylamin, also sind 13 g gleich 57 pCt. der denkbaren Ausbeute.

Ich habe die bisher besprochenen Versuche auch bei höherer Temperatur sonst in gleicher Weise ausgeführt und zwar wurde 9 Stunden lang auf 280° erhitzt.

Auf je 10 g Naphtol und die dazu nach früheren Verhältnissen genommenen Mengen Anilin und Chlorcalcium, übrigens bei genau derselben Behandlung, lieferte:

Versuch I. 11 g,
 » II. a) 14 » b) 15 g,
 » III. » 14 » » 14 »
 » IV. » 14 »

rohes, sekundäres Amin.

Hiernach hat Versuch II b mit 15 g die maximale Ausbeute, gleich 98.6 pCt. des theoretisch möglichen Betrages ergeben.

Das rohe Phenyl- β -naphtylamin ging bei der Destillation gleichmässig als ein gelbliches Oel über, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte.

Verluste bei der Destillation circa 8 pCt. vom Gewichte der angewandten Substanz.

Das aus warmem Weingeist krystallisirte, hierauf umkrystallisirte Präparat bildete zu Büscheln gestellte weisse Nadeln, welche constant bei 108° schmolzen, sowie überhaupt vollständig die Eigenschaften des von Merz und Weith¹⁾ beschriebenen Phenyl- β -naphtylamins zeigten.

Eine Analyse erschien unter solchen Umständen als überflüssig.

Das bis jetzt bekannte beste Verfahren, Phenyl- β -naphtylamin darzustellen, ist zweifellos dasjenige unter Anwendung von Chlorcalcium.

Phenyl- α -naphtylamin.

Angewandt: 1 Molekül α -Naphtol auf 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.

Die innige Mischung der drei Stoffe wurde unter Verschluss während 9 Stunden auf 280° erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1299.

Das Versuchsrohr enthielt nach dem Erkalten eine gelbe, dunkle, gelatinöse Masse, welche von strahlig krystallinischer Substanz durchsetzt war; darunter befand sich Chlorcalcium.

Die gesammte Masse habe ich mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei ein braunes Oel sich ausschied, welches abgewaschen, hierauf, um intaktes Naphtol zu entfernen, mit Lauge gekocht, alsdann wieder gewaschen wurde und nun in den festen Zustand überging.

Behufs weiterer Reinigung wurde die Masse im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei ein hellgelbes, dick flüssiges Oel destillirte, das sich an der Luft dunkler färbte und nach 24 Stunden zu einer strahlig büschlig krystallinischen Masse erstarrt war.

Auf 10 g α -Naphtol erhielt ich 4 g destillirte Substanz, offenbar Phenyl- α -naphtylamin, was nur 26.3 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Das Präparat krystallisirte aus Ligroin in weissen, zu Drusen vereinigten Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol völlig rein erhalten wurden. Schmelzpunkt constant bei 60°. Die sonst farblosen Lösungen zeigten blaue Fluorescenz.

Hiernach war das zuerst von Girard und Vogt¹⁾ aus Naphtylamin und salzsaurem Anilin dargestellte Phenyl- α -naphtylamin erhalten worden.

Auch bestätigte eine Analyse diese Annahme.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.67	87.74 pCt.
Wasserstoff	5.93	6.13 »

p-Tolyl- β -naphtylamin.

Verhältniss der Ingredienzien: 1 Molekül β -Naphtol, 2 Moleküle *p*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium.

Die innige Mischung habe ich in üblicher Weise 9 Stunden auf 280° erhitzt.

Im Versuchsrohr fand sich über einer Chlorcalciumschicht eine feste, blättrig krystallinische, grünlichgelbe Masse, untermengt mit röthlichen Theilchen.

Das Reaktionsproduct wurde durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von Chlorcalcium sowie überschüssigem Toluidin befreit.

Ungelöst blieb eine braune, ölige Substanz, welche beim Erkalten rasch erstarrte. Sie wurde abgewaschen, dann mit Natronlauge gekocht, wobei vollständige Schmelzung stattfand, und das Kochen längere Zeit unterhalten, um sämmtliches noch unverändertes Naphtol sicher in Lösung zu bringen. Die fest gewordene, körnig krystallinische

¹⁾ Jahresberichte 1871, 718.

Masse habe ich nach dem Abwaschen und vorläufigen Trocknen, um noch mechanisch eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen, eine Zeit lang geschmolzen. Beim Erkalten entstand ein auf dem Bruche blättrig krystallinischer, an der Oberfläche strahlig aussehender Körper, welcher sich leicht zerreiben liess.

Ich habe dieses Präparat im Wasserstoffstrom destillirt, wobei ein hellgelbes Oel überging, welches in der Vorlage sofort erstarrte und zwar wieder blättrig krystallinisch. Diese Masse löste sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist; sie krystallisirte daraus beim Erkalten in weissen, metallisch glänzenden, gehäuften Blättchen.

Als ohne Weiteres, also nicht unter Ausschluss der Luft durch Wasserstoff, destillirt wurde, bildete das Destillat zunächst ein himbeersaftartiges Oel und nach dem Festwerden eine rosafarbene, blättrig krystallinische Masse. Die gleiche Färbung zeigten auch die sonst wie früher beschaffenen Krystallisationen aus Weingeist und war sie, abgesehen von der Destillation im Wasserstoffstrom, durch keinen Kunstgriff wegzubringen.

Die weissen und ebenso die röthlich gefärbten Krystalle schmolzen constant bei 102—103°.

Die Elementaranalyse der weissen Substanz ergab auf die Formel des Tolylnaphtylamins:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.55	87.42 pCt.
Wasserstoff	6.44	6.74 »

Die Ausbeute an reinem Tolylnaphtylamin ist sehr bedeutend.

10 g β -Naphtol lieferten 15 g Amin, d. s. 92.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Paratolyl- β -naphtylamin ist in kochendem Weingeist leicht, in kaltem nur wenig löslich; in Aether und Benzol löst es sich reichlich, aber nur spärlich und erst bei anhaltendem Kochen in Petroleumäther. Die an und für sich farblosen Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure geht das Tolylnaphtylamin unter gelblicher Farbe in Lösung; sie wird durch einen Tropfen concentrirter Salpetersäure braunroth. Kaliumbichromat und Schwefelsäure veranlassen eine himbeersaftähnliche Färbung.

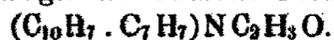
Acetyl-*p*-tolyl- β -naphtylamin.

p-Tolyl- β -naphtylamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Die hierbei entstandene Lösung schied, in überschüssiges Wasser gegossen und damit erwärmt,

ein grünliches Oel aus, das beim Erkalten zähe und klebrig wurde, aber selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte. Dagegen liessen sich aus stark verdünntem, warmen Weingeist farblose, kurze, dicke Nadeln erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 85° schmolzen.

Diese Krystalle waren in Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte nur mässig, aber beim Erwärmen relativ leicht löslich.

Ihre Analyse bestätigte die erwartete Formel



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.91	82.74 pCt.
Wasserstoff	6.18	6.22 "

Bei Anwendung von Chloracetyl war die obige Verbindung nicht so glatt und nicht leicht rein zu erhalten.

Benzoyl-*p*-tolyl- β -naphthylamin.

Benzoylchlorid und *p*-Tolyl- β -naphthylamin wechselwirken unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrte die gebildete Benzoylverbindung zu einer gelblich-grünen Masse mit krystallinischer Bruchfläche. Sie wurde von anhängendem Benzoylchlorid durch Sodälösung befreit, dann in heissem Weingeist aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten büschelförmig gestellte Lanzettnadeln, welche nach dem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 139° zeigten.

Die Verbindung löst sich nur mässig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, auch leicht schon in kaltem Benzol, aber nur spärlich selbst beim Erwärmen in Aether.

Ihre Analyse entsprach der Formel: $(C_{10}H_7 \cdot C_7H_7)NC_7H_5O.$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.46	85.32 pCt.
Wasserstoff	5.64	5.83 "

Tetrabrom-*p*-tolyl- β -naphthylamin.

Lässt man Brom langsam schliesslich bis zum Ueberschuss in eine Schwefelkohlenstofflösung der Base tropfen, so entsteht eine erhebliche, gelbliche, pulverige Ausscheidung. Dieselbe sintert beim Trocknen und geht dabei in eine zwar bröcklige, aber harte Masse über.

Letztere krystallisirte aus warmem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche, mehrfach umkrystallisirt, fast silberglänzend wurden. — Schmelzpunkt constant 168—169°. Löslichkeit in Alkohol und Aether schon in der Kälte bedeutend.

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel eines vierfach gebromten *p*-Tolyl- β -naphthylamins: $C_{17}H_{11}Br_4N$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	37.16	37.39 pCt.
Wasserstoff	2.00	2.10 »
Brom	58.29	58.31 »

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes *p*-Tolyl- β -naphthylamin entstand ein schön krystallisirter nahezu in allen Solventien wenig löslicher Körper, welchen ich jedoch nicht näher untersucht habe.

p-Tolyl- α -naphthylamin.

Dieses Amin ist zuerst von Girard und Vogt¹⁾ durch Erhitzen von α -Naphthylamin und salzsaurem Toluidin erhalten worden.

Ich benutzte eine innige Mischung von 1 Molekül α -Naphthol mit 2 Molekülen *p*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium.

Die Mischung wurde während 9 Stunden unter Verschluss auf 280° erhitzt. In der erkalteten Versuchsröhre fand ich über einer scharf getrennten Schicht von Chlorcalcium ein gelbes, dickflüssiges, stellenweise teigiges Oel.

Ich habe den Röhreninhalt mit Salzsäure dann Natronlauge ausgekocht. Ungelöst blieb eine dunkelbraune, dickölige Substanz, welche beim wiederholten Abwaschen mit kaltem Wasser zu einem anscheinend amorphen Klumpen mit seifigem Anfühlen erstarrte. Derselbe wurde durch Schmelzen von aller Feuchtigkeit befreit, hierauf destillirt. Das Destillat, ein gelbliches Oel, färbte sich an der Luft röthlichbraun und erstarrte erst nach langem Stehen zu einer braunen, unregelmässig geformten Masse.

Abermalige Destillation, aber nun im Wasserstoffstrom, liess ein nur noch schwach gelbliches, leicht bewegliches Oel erhalten, welches langsam zähflüssig wurde, dann ganz allmählich in eine gelblichweisse, scheinbar amorphe Masse überging.

Die Masse löste sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirten daraus beim Erkalten büschlig gestellte, gelblichweisse, kurze Prismen, welche sich durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz entfärben liessen und dann auch den constanten Schmelzpunkt 78.5—79° zeigten (Girard und Vogt geben 78° an).

Ihre Analyse brachte die erwarteten, auf:



stimmenden Werthe.

¹⁾ Jahresberichte 1871, 719.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.55	87.59 pCt.
Wasserstoff	6.44	6.67 „

Die Ausbeute an reinem Amin betrug 49.4 pCt. der theoretischen. 10 g α -Naphthol ergaben 8 g Amin.

Das *p*-Tolyl- α -naphthylamin löst sich leicht in siedendem, aber nur spärlich in kaltem Alkohol, gleichfalls spärlich selbst in siedendem Petroleumäther, dagegen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aether und Benzol.

Alle diese Lösungen fluoresciren blau, sind sonst farblos.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure wurde das Amin unter schwach gelblicher Farbe gelöst. Salpetersäure, ein Tropfen, zur Lösung gesetzt, bewirkte sofort eine dunkelgrünblaue Färbung, welche jedoch bald ins Gelbbraune umsprang. Durch etwas Kaliumbichromat statt der Salpetersäure erfolgt eine dunkelschmutziggrüne und durch mehr Chromat eine rothbraune Färbung.

o-Tolyl- β -naphthylamin.

Dieses Amin ist analog wie die entsprechende *p*-Tolylverbindung dargestellt worden.

β -Naphthol, *o*-Toluidin und Chlorcalcium wurden im Verhältniss von ein, zwei und einem Molecül während 9 Stunden unter Verschluss auf 280° erhitzt.

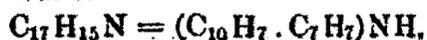
Die Versuchsröhre enthielt auf Chlorcalcium gelagert ein dunkelgelbbraunes dickflüssiges, nach dem Chlorcalcium hin besonders consistent, sowie milchig trübe werdendes Oel.

Der Röhreninhalt wurde der üblichen Behandlung mit Salzsäure, dann Natronlauge unterworfen. Zurück blieb ein dunkles Oel, das auch bei starker Abkühlung nicht erstarren wollte. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom erhielt ich ein gelbliches, zunächst leichtflüssiges Oel, welches sich an der Luft oberflächlich bräunte, auch eine dickliche Consistenz annahm und schliesslich, nach mehrwöchentlichem Stehen im Eisschrank, langsam von der Oberfläche aus durch die ganze Masse erstarrte. Auf einem Durchschnitt erschien nur die obere Schicht braun, der Rest hellgelb und war das Anfühlen seifig.

Wiederholte Versuche, und zwar unter Benutzung verschiedener Lösungsmittel, um das *o*-Tolyl- β -naphthylamin gut krystallisirt zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Das Amin ist in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht löslich und wird von all diesen Flüssigkeiten beim Einengen als Oel abgesetzt. Dagegen lieferte die Lösung in Petroleumäther beim freiwilligen Eindunsten, obschon in nur geringer Menge, kleine, weisse, silberglänzende Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Petroläther rein erhalten wurden und constant bei 95—96° schmolzen.

Die Analyse von zweimal destillirter Substanz stimmte ohne Weiteres auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.55	87.51 pCt.
Wasserstoff	6.44	6.63 »

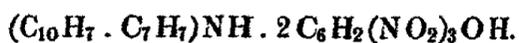
Die Ausbeute an *o*-Tolyl- β -naphthylamin ist beträchtlich. — 10 g Naphtol lieferten 13 g destillirtes Amin statt möglicher 16.18 g, das sind 80.3 pCt. der theoretischen Menge.

Noch sei erwähnt, dass die schwach gelbliche Lösung des *o*-Tolyl- β -naphthylamins in reiner concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine dunkelrothgelbe, von Kaliumbichromat eine braunviolette Farbe annahm.

Pikrat des *o*-Tolyl- β -naphthylamins.

Die Base und Pikrinsäure wurden im Verhältniss von 1 und 2 Molekülen in ätherischer Lösung zusammengebracht, wobei sich diese dunkelroth färbte. — Sie lieferte beim Eindunsten rothbraune, sammetglänzende Nadeln, welche, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether, constant bei 110° schmolzen.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte annähernd auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	66.28	67.20 pCt.

Benzoyl-*o*-Tolyl- β -naphthylamin.

o-Tolyl- β -naphthylamin und Chlorbenzoyl (Ueberschuss) reagiren schon in der Kälte; auf dem Wasserbade entwichen Ströme von Chlorwasserstoff. Nach ungefähr einer halben Stunde erschienen in der homogenen Flüssigkeit hellgelbe, feste, krystallinische Theilchen, welche rasch zunahmen und schliesslich durch die ganze Masse griffen, worauf auch die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte. Durch Kochen mit Sodalösung wurde alles überschüssige Benzoylchlorid entfernt. — Das beim Erhitzen geschmolzene Reaktionsprodukt erstarrte nur schwierig, vollständig erst beim Abspülen mit Wasser, zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse. Diese krystallisirte aus warmem Alkohol in Drusen, welche aus Warzen zusammengesetzt waren, und wurden daraus nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weisse, zu Drusen vereinigte Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 117—118°.

Die Blättchen lösten sich schon erheblich in kaltem Weingeist, leicht in heissem, aber nur wenig in Aether sowie in Benzol und fast gar nicht in Petroläther.

Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel:
 $(C_{10}H_7 \cdot C_7H_7)N \cdot C_7H_5O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.45	85.26 pCt.
Wasserstoff	5.63	5.98 "

o-Tolyl- α -naphthylamin.

Wurde in analoger Weise wie die β -Verbindung durch Erhitzen von 1 Molekül α -Naphthol, 2 Molekülen *o*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280° dargestellt.

Im Versuchsrohr fand sich ein dickflüssiges, dunkelgelbes Oel, unter diesem eine Chlorcalciumschicht, welche auch noch ölige Theilchen umschlossen hielt.

Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure, dann Natronlauge ausgekocht. Ungelöst blieb ein dunkelbraunes, zähflüssiges Oel, welches ich unter Anwendung von Aether möglichst gesondert, dann im Wasserstoffstrom destillirt habe.

Das gleichfalls ölige, nach dem Erkalten wenig bewegliche, etwa goldgelbe Destillat verwandelte sich in einer Schnee-Kochsalzmischung, in eine gelatinöse Masse, welche allmählich kleine, weisse Nadeln zu bilden anfing, die nach einigen Tagen, immer in der Kältemischung, durch die ganze Masse gedrungen waren. Den Krystallen hing noch gelatinöse Substanz an, doch verschwinden sie, wenn einmal entstanden, auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Schüttelt man derartiges Präparat mit Petroläther, so lösen sich die noch gelatinösen Theile und es bleibt eine Menge kleiner, weisser, glänzender Nadelchen zurück.

Die Nadelchen waren schon in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol reichlich löslich. Dagegen lösten sie sich nur wenig selbst in warmem Petroläther, aus dem beim Erkalten strahlig von einem Punkte ausgehende, lange flache Nadeln anschossen. Dieselben schmolzen bereits nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 94 bis 95°.

Ihre Analyse führte zu der erwarteten Formel: $C_{17}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.55	87.56 pCt.
Wasserstoff	6.44	6.21 "

Die Ausbeute an *o*-Tolyl- α -naphthylamin war, wie überhaupt diejenige an Alphaverbindungen gegenüber den Betaverbindungen, nicht besonders gross.

Ich erhielt auf 10 g Naphthol 6 g reines Amin, das sind 37 pCt. der theoretischen Menge.

Die schwach grünlich gelbe Lösung des *o*-Tolyl- α -naphthylamins in reiner concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure vorübergehend dunkel grünblau, hierauf gelblich braun tingirt. Kaliumbichromat und Schwefelsäure veranlassen eine schmutzig dunkelgrüne Färbung, die durch mehr Chromat ins Rothbraune umschlägt.

Im Anschluss an die bisher gemachten Mittheilungen erwähne ich einiger Versuche, bei denen das α - und β -Naphthol nur allein mit Anilin oder allein mit *o*- oder *p*-Tolnidin, also unter Ausschluss von Chlorcalcium erhitzt wurde.

Absicht war, den Einfluss, welchen das Chlorcalcium bei der Reaction oben genannter Naphthole und Bason ausgeübt hatte, näher kennen zu lernen.

Die angedeuteten Versuche wurden in übereinstimmender Weise ausgeführt; immer habe ich 1 Molekül α - oder β -Naphthol und 2 Moleküle des aromatischen Amins unter Verschluss während neun Stunden auf 280—290° erhitzt.

Auf diese Mengenverhältnisse komme ich daher später nicht wieder zu sprechen.

Phenyl- β -naphthylamin.

Angewandt: β -Naphthol und Anilin.

Das Versuchsrohr enthielt eine bräunlich violette, krystallinische Masse, untermengt mit dunklern Theilchen. Sie wurde mit Salzsäure, hierauf Natronlauge ausgekocht, alsdann der in der Kälte krystallinisch erstarrte Rückstand destillirt. Das übergehende gelbe Oel verwandelte sich sehr bald in eine gelblich weisse, krystallinische Substanz. Diese krystallisirte aus warmem Alkohol in glänzenden Nadelchen, welche nach dem ganzen Habitus, Schmelzpunkt 108°, zweifellos das Phenyl- β -naphthylamin waren.

Die Ausbeute ist erheblich geringer wie bei Mitbenutzung von Chlorcalcium.

10 g β -Naphthol und 12.91 g Anilin lieferten 5.7 g reines Amin, welche Menge 37.5 pCt. des theoretischen Betrages entspricht.

Phenyl- α -naphthylamin.

Angewandt: α -Naphthol und Anilin. Reaktionsprodukt: Gelbes Oel, das sich an der Luft oberflächlich braun färbte.

Die übliche Verarbeitung, unter Anwendung von Salzsäure und Natronlauge, ergab ein braunes, öliges Residuum, welches ich unter Benutzung von Aether isolirt, hierauf im Wasserstoffstrom destillirt

habe. Das hellgelbe, zunächst leicht flüssige Destillat dunkelte bald an der Luft, wurde dickflüssiger und verwandelte sich schliesslich in eine hellgelbe, blättrig krystallinische Masse.

Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Weingeist erhielt ich weisse Blättchen, welche sich durch ihren Schmelzpunkt zu 60°, durch die Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreaktionen als Phenyl- α -naphthylamin zu erkennen gaben.

10 g α -Naphthol und 12.91 g Anilin lieferten 3 g reines Amin, das sind 19.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

p-Tolyl- β -naphthylamin.

Angewandt: β -Naphthol und *p*-Toluidin. Reaktionsprodukt: Grauviolette, blättrig krystallinische Masse. Dieselbe wurde nach Beseitigung von noch unverändertem Naphthol und Toluidin im Wasserstoffstrom destilliert.

Das hellgelbe, zunächst ölige Destillat erstarrte sehr rasch zu einer blättrig krystallinischen Substanz, welche aus warmem Alkohol in weissen Blättchen anschoss, die, wie das früher beschriebene *p*-Tolyl- β -naphthylamin, bei 102—103° schmolzen und überhaupt durchaus mit ihm identisch waren.

10 g β -Naphthol und 14.9 g *p*-Toluidin lieferten 8 g *p*-Tolyl- β -naphthylamin statt 16.18 g, also 49.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

o-Tolyl- β -naphthylamin.

Ausgangsmaterial: β -Naphthol und *o*-Toluidin.

Reaktionsmasse: Dunkelgelbes Oel, welches ich, nach der gewöhnlichen Verarbeitung, im Wasserstoffstrom destilliert habe.

Das Destillat bräunte sich an der Luft, wurde bald dick syrupförmig, erstarrte aber erst nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte.

Aus einer freiwillig eindunstenden Lösung dieser Substanz in Petroleumäther krystallisierten weisse Blättchen, die bei 95—96° schmolzen und auch sonst mit dem *o*-Tolyl- β -naphthylamin völlig übereinstimmten.

10 g β -Naphthol und 14.9 g *o*-Toluidin gaben 6 g sekundäres Amin, also 49.4 pCt. des theoretischen Betrages.

o-Tolyl- α -naphthylamin.

Ausgangsmaterial: α -Naphthol und *o*-Toluidin.

Reaktionsmasse: Gelbes dickflüssiges Oel. Verarbeitung wie üblich. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ging ein hellgelbes Oel über, das an der Luft dunkelte, beim Erkalten dickflüssig wurde,

aber erst nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur in ein Gemenge aus weissen Krystallnadelchen und gelatinöser Masse sich verwandelte.

Die unter Anwendung von Ligroin gereinigten Nadelchen schmolzen bei 93° und waren auch nach den übrigen Eigenschaften offenbar das *o*-Tolyl- α -naphtylamin.

Auf 10 g α -Naphtol und 14.9 g *o*-Toluidin erhalten 3.3 g Amin, d. s. 20.4 pCt. der theoretischen Menge.

Anhangsweise sei noch zweier Versuche gedacht, bei denen Beta-naphtol nicht auf die freien Basen, sondern auf ihre Salzsäureverbindungen wurde einwirken gelassen. Da bei 280° destruktive Prozesse eintraten, so habe ich nur auf 230°, übrigens jeweilen neun Stunden lang erhitzt.

Phenyl- β -naphtylamin.

Angewandt: 1 Molekül β -Naphtol auf 2 Moleküle salzsaures Anilin.

Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich schwacher Druck und entwich Chlorwasserstoff.

Das Reaktionsprodukt, eine rothbraune, kompakte, blos stellenweise krystallinische Masse, wurde, behufs Entfernung des unveränderten Anilins sowie Naphtols, nach einander mit Wasser und Natronlauge ausgekocht, dann im Wasserstoffstrom destillirt.

Das rothgelbe Destillat erstarrte bald, jedoch wiederum nur theilweise krystallinisch.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich die wohl bekannten Krystallnadeln des Phenyl- β -naphtylamins. Schmelzpunkt 108°.

10 g Naphtol und 18 g salzsaures Anilin lieferten 8 g des secundärenamins (hochsiedendes Destillat), also 52.6 pCt. der theoretischen Menge.

p-Tolyl- β -naphtylamin.

Ausgangsmaterial: 1 Molekül β -Naphtol auf 2 Moleküle salzsaures *p*-Toluidin.

Im Versuchsrohr, welches unter geringem Druck sich öffnete (Chlorwasserstoff), fand sich eine rothbraune, theils deutlich krystallinische, theils scheinbar amorphe Masse. — Sie wurde mit kochendem Wasser, dann Natronlauge ausgezogen, hierauf, unter Luftausschluss durch Wasserstoff, destillirt. Das Destillat, welches fast sofort aber nur theilweise erstarrte, konnte aus Weingeist, besser Aether, in weissen Blättern krystallisirt erhalten werden, die nach Schmelzpunkt

(102 — 103°) und andern Eigenschaften das *p*-Tolyl- β -naphthylamin waren.

10 g β -Naphthol und 20 g salzsaures *p*-Toluidin lieferten 9 g des sekundären Amins, d. h. 55.6 pCt. der theoretischen Menge.

Spaltungen einiger sekundären Amine mit concentrirter Salzsäure.

Streiff¹⁾ macht die überraschende Mittheilung, dass das Phenyl- β -Naphthylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° zersetzt werde unter Bildung von Naphthylamin und Naphtalin.

Ich bin dadurch veranlasst worden, zunächst das *p*-Tolyl- β -naphthylamin und *o*-Tolyl- β -naphthylamin in analoger Richtung zu untersuchen.

p-Tolyl- β -naphthylamin.

Obige Verbindung wurde mit viermal ihrem Gewicht an concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 240° erhitzt.

Im Versuchsrohr fand sich eine weisse, blättrig krystallinische Masse mit eingeschlossener gelblicher Flüssigkeit und darunter relativ wenig von einer schwarzen, krystallinisch erstarrten Substanz. — Durch überschüssiges heisses Wasser gingen die Krystalle in Lösung, während der dunkle Körper nicht aufgenommen wurde.

Zur warmen Lösung gefügte Natronlauge bewirkte eine starke Trübung und entstanden beim Erkalten glänzende Blättchen. Ich habe die Krystalle mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Eindunsten weisse Blätter zurückliess.

Der Destillation unterworfen, versiedete diese Substanz vollständig bei 200°; sie erstarrte im Destillate grossblättrig krystallinisch, schmol bei 45°, roch blumenartig und war nach diesen Eigenschaften sicher *p*-Toluidin.

Die Laugelösung (siehe oben) wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei voluminöse weisse Flocken niederfielen; sie lösten sich leicht in Aether, und krystallisirten aus diesem beim Eindunsten weisse Blättchen. Schmelzpunkt 119°. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhielt ich abermals weisse, glänzende Blättchen, welche nun constant bei 122° schmolzen und hiernach sowie auch gemäss dem übrigen Verhalten, namentlich der intensiv blauen Farbenreaktion mit warmer Kalilauge und Chloroform²⁾, zweifellos β -Naphthol waren.

Der schwarze krystallinische Körper aus dem Versuchsrohr konnte Naphtalin enthalten, und wurde er, um solches abzuscheiden, mit

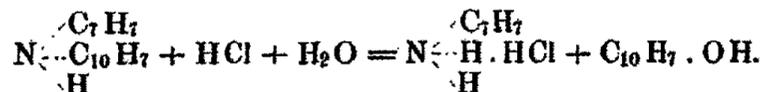
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 157.

²⁾ Lustgarten, Monatsschr. für Chemie III, 720.

Wasserdampf destillirt. Doch fand eine bloß sehr langsame Verflüchtigung statt. Aus dem Destillate habe ich unter Benutzung von Aether nur etwas β -Naphthol (Schmelzpunkt 122°) darstellen können.

Anderes β -Naphthol fand sich im dunkeln Rückstande und konnte ich es durch Auskochen mit Lauge, Füllen mit Salzsäure u. s. w. isoliren.

Das *p*-Tolyl- β -naphthylamin wird also beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt unter Bildung von *p*-Toluidin und β -Naphthol — offenbar im Sinne der Gleichung:



o-Tolyl- β -naphthylamin.

Auch dieses Amin wurde mit ungefähr der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 240° erhitzt.]

Das Versuchsrohr enthielt scheinbar nur wenig gelbe, klare Flüssigkeit, aber viel weisse, blättrige Krystallmasse und in geringer Menge einen dunkeln, kompakten Körper. Warmes Wasser löste die Krystalle, aber nicht den dunklen Körper.

Die Lösung wurde mit überschüssiger Lauge versetzt, wobei milchige Trübung und ölige Ausscheidung stattfand, dann unter Benutzung von Aether so verarbeitet, wie beim *p*-Tolyl- β -naphthylamin mitgetheilt worden ist. Der Aether hinterliess ein etwas röthliches Oel, das bei 198 — 199° farblos destillirte, sich an der Luft bald gelblich färbte und, nach der Behandlung mit Chlorkalk in Gegenwart von Aether, beim Schütteln des abgehobenen Aethers mit verdünnter Schwefelsäure, die für das *o*-Toluidin so sehr charakteristische, rothviolette Färbung lieferte — also auch zweifellos dieser Körper war.

Die alkalische Flüssigkeit, der das *o*-Toluidin durch Aether entzogen worden war, gab mit überschüssiger Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher in der beim *p*-Tolyl- β -naphthylamin mitgetheilten Weise untersucht und als β -Naphthol erkannt wurde.

Die kompakte, dunkle Masse aus dem Versuchsrohr entliess, mit Wasserdampf destillirt, kein Naphthalin — nur β -Naphthol ging über, das ich auch im Rückstand nachgewiesen habe.

Das *o*-Tolyl- β -naphthylamin wird hiernach durch concentrirte Salzsäure nicht anders zersetzt, wie die isomere *p*-Tolyl- β -naphthylverbindung.

Da sich das *o*-Tolyl- und *p*-Tolyl- β -naphthylamin zu Salzsäure in ganz anderer Weise verhält, als Streiff für das

Phenyl- β -naphthylamin

angiebt, so habe ich die Spaltung auch der Phenylverbindung untersucht.

Das Gewichtsverhältniss von Base und concentrirter Salzsäure, ebenso die Operationsdauer und die Temperatur waren wie bei den früheren Versuchen.

Röhreninhalt, abgesehen von saurer Flüssigkeit, weisse, blättrige Krystalle sowie eine schwarze, krystallinisch erstarrte Substanz. Allein die Krystalle lösten sich in warmem Wasser. Die Lösung wurde, unter Anwendung von Lauge, dann Ausschütteln mit Aether, im Wesentlichen so wie früher bei den Tolylnaphtylaminen verarbeitet. Der Rückstand aus Aether, ein braunes Oel, versiedete gegen 184°, verhielt sich zu Chlorwasser wie Anilin und war auch nach den andern Eigenschaften offenbar diese Base.

Aus der alkalischen Flüssigkeit (siehe oben) fällte Salzsäure β -Naphtol, welches, schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, glänzende Blättchen bildete. Schmelzpunkt 122° und sonst alle Eigenschaften und Reaktionen des β -Naphtols.

Weiteres Naphtol, aber kein Naphtalin, wurde in der compacten Masse (Menge dieser nicht bedeutend) aus dem Versuchsrohr nachgewiesen.

Die Spaltung des Phenyl- β -naphtylamins durch concentrirte Salzsäure verläuft nicht anders wie diejenige der beiden Tolylnaphtylamine.

Zusammenfassung.

Werden die beiden Naphtole in Gegenwart von Chlorcalcium mit Anilin, *o*- oder *p*-Toluidin auf 230—280° erhitzt, so entstehen in reichlicher Menge sekundäre Amine.

Auf 1 Molekül α - oder β -Naphtol wurden in der Regel 2 Molekül Base und 1 Molekül Chlorcalcium angewandt.

In Abwesenheit von Chlorcalcium war die Ausbeute an sekundären Aminen eine erheblich geringere, meistens nur etwa halb so gross.

Phenyl- β -naphtylamin.

War schon früher dargestellt worden. Krystallisirte, gemäss vorhandener Angabe, in büschlig gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 108° schmolzen.

Ausbeute an sekundärem Amin in Gegenwart von Chlorcalcium über 90, ohne dasselbe gegen 38 pCt. des theoretischen Betrages.

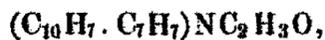
p-Tolyl- β -naphtylamin.

Krystallisirt aus warmem Weingeist in weissen, glänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 102—103°.

Erhalten mit Chlorcalcium ca. 90 pCt., in dessen Abwesenheit 49 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Durch Einwirkung auf das sekundäre Amin: -

a) von Essigsäureanhydrid entstand die dicknadelig krystallisierende Verbindung:



b) von Benzoylchlorid das Lanzettnadeln bildende Derivat:



p-Tolyl- β -naphthylamin und überschüssiges Brom lieferten die in weissen, fast silberglänzenden Nadeln krystallisierende Tetrabromverbindung: $C_{17}H_{11}Br_4N$. Schmelzpunkt 168—169°.

Phenyl- α -naphthylamin.

War bereits aus α -Naphthylamin und salzsaurem Anilin dargestellt worden.

Uebereinstimmende Eigenschaften. Weisse Krystallblättchen. Schmelzpunkt 60°.

Ausbeute an sekundärem Amin in Gegenwart von Chlorcalcium ungefähr 27, in dessen Abwesenheit 20 pCt. der theoretischen Menge.

p-Tolyl- α -naphthylamin.

Buschlig gruppirte weisse Prismen. Schmelzpunkt 78.5—79°. Ausbeute (mit Chlorcalcium) circa 50 pCt. der theoretischen Menge.

o-Tolyl- β -naphthylamin.

Bleibt hartnäckig ölig. Krystallisirt aus Petroläther in weissen, silberglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 95—96°.

Ausbeute an sekundärem Amin 80, anderseits 49 pCt. des theoretischen Betrages.

Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine nur mässig lösliche, in rothbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung:



Durch Benzoylchlorid entstand das Derivat:



welches zu Drusen gruppirte Blättchen bildet. Schmelzpunkt 117—118°.

o-Tolyl- α -naphthylamin.

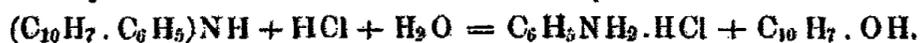
Kleine, weisse, glänzende Nadelchen. Schmelzpunkt 94—95°.

Erhalten 37, anderseits 20 pCt. des theoretischen Betrages.

Die hier angeführten verschiedenen Daten zeigen, übrigens im Einklang mit sonstigen Erfahrungen, dass das β -Naphthol um ein ganz Erkleckliches reaktionsfähiger ist als sein α -Isomeres.

Alle besprochenen Amine gaben mit Salpetersäure, ferner mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Farbenreaktionen, und zwar sind es bei den β -Naphthylverbindungen überwiegend gelbe bis rothbraune, bei den Alphaverbindungen grüne bis grünblaue Nüancen.

Durch concentrirte Salzsäure bei 240° wurden das Phenyl-, das Paratolyl-, sowie das *o*-Tolyl- β -naphthylamin in durchgreifender Weise so zersetzt, dass überall β -Naphthol und andererseits Anilin, beziehungsweise *p*- oder *o*-Toluidin sich bildete. Beispielsweise:



Die Angabe, dass bei der Spaltung des Phenyl- β -naphthylamins durch concentrirte Salzsäure Naphthalin und Naphthylamin auftreten, hat nicht bestätigt werden können.

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

392. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Chinons.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa 6 Jahren machte ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Substanz, welche ich durch Einleiten von salpetrigen Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhielt, und welche die Zusammensetzung eines Dinitrodioxychinons $C_6(HO)_2(NO_2)_2O_2$ besass. Da dieser Körper als Analogon der Chlor- und Bromanilsäure aufgefasst werden muss, schlug ich für denselben den Namen Nitranilsäure vor. In einer späteren ausführlichen Abhandlung¹⁾ habe ich eine weitere Bildungsweise dieses Körpers mitgetheilt, nämlich durch Behandeln des Dinitrohydrochinons mit kalter, rauchender Salpetersäure.

Obwohl die letztere Methode für die Darstellung etwas vortheilhafter ist als die ersterwähnte, bereitet die Beschaffung grösserer Mengen der Substanz immer erhebliche Schwierigkeiten. Vor Allem lässt die Darstellung des Dinitrohydrochinons aus dem Diacetylhydrochinon in Betreff der Ausbeute viel zu wünschen übrig.

Versuche, welche ich zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten unternahm, haben mich zu einer direkten Darstellungsmethode der Nitranilsäure geführt, welche leicht die Beschaffung beliebiger Mengen dieses Körpers gestattet.

Da das Diacetylhydrochinon durch kalte rauchende Salpetersäure häufig nur zum Theil nitriert, beim Erwärmen dagegen leicht verbrannt wird, versuchte ich die Nitrirung mit einem Salpeterschwefelsäure-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 127.

gemisch. Dabei wurden jedoch auffallend geringe Ausbeuten erzielt, und als einmal eine grössere Menge des Säuregemisches angewandt wurde, fällte Wasser daraus keine Spur der unlöslichen Nitracetverbindung.

Uebersättigt man die klare goldgelbe Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich reichliche Mengen des sehr charakteristischen nitranilsauren Kaliums ab.

Auf dieser Thatsache basirt die folgende Darstellungsmethode für die Nitranilsäure.

Man kühlt ein Gemisch von 5 Theilen rauchender Salpetersäure und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure in einer Eis-Kochsalzmischung auf etwa -8° ab, und trägt 1 Theil feingepulvertes Diacetylhydrochinon in kleinen Partien mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur von -3° niemals überstiegen wird. Man lässt das Gemisch, welches gegen Ende der Operation gewöhnlich zu einem Krystallbrei erstarrt, so lange in der Kältemischung stehen, bis sich eine Probe in viel Eiswasser völlig klar löst, und beim Uebersättigen mit Alkali keine violette, sondern eine schmutzigbraune Färbung giebt. Das Produkt wird auf Eisstücke gegossen, wobei die ausgeschiedenen Krystallnadeln meistens ungelöst bleiben. Diese geben mit Chlorkaliumlösung direkt einen Niederschlag von nitranilsaurem Kali, sind also bereits fertig gebildete Nitranilsäure, welche in der stark sauren Flüssigkeit wenig löslich ist, sich aber nicht leicht von dieser trennen lässt, da sie sich innerhalb derselben schon in einigen Stunden zersetzt. Man thut deshalb gut sie sofort in das ganz beständige Kaliumsalz zu verwandeln. Man löst zu diesem Zweck soviel Aetzkali (ökonomischer kann man dieses zu etwa 90 pCt. durch Natronhydrat ersetzen) auf, als zur Uebersättigung der ganzen vorhandenen Säuremenge nothwendig ist, fügt einige Eisstücke hinzu, und lässt unter beständigem Umrühren die Nitranilsäurelösung hinzufließen. Nach etwa 12 Stunden wird das ausgeschiedene nitranilsaure Kali abfiltrirt, und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalilauge zur heissen Lösung, gereinigt. Man erhält bis zu 60 pCt. des angewandten Diacetylhydrochinons an nitranilsaurem Kali. Da sich das Diacetylderivat aus dem Hydrochinon theoretisch glatt durch Kochen mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid darstellen lässt, so entspricht diese Ausbeute ungefähr der Menge des in Arbeit genommenen Hydrochinons.

Seltsamer Weise habe ich bis jetzt die Nitranilsäure nur aus dem Hydrochinon, niemals aber aus dem Chinon erhalten können. Aus dieser Thatsache, sowie aus der Bildung des Körpers aus Dinitrohydrochinon, möchte ich fast den Schluss ziehen, dass die beiden Hydroxylgruppen der Nitranilsäure die ursprünglichen Hydroxylgruppen des Hydrochinons sind, und dass durch Oxydation eine neue

Chinongruppe in den Kern eingeführt wird. Aus dem Diacetylhydrochinon würde alsdann zuerst Diacetyldinitrohydrochinon, alsdann Diacetylnitranilsäure gebildet werden, welche schliesslich ihre Acetylgruppen abspaltet.

Allerdings ist es mir nicht gelungen aus dem Dinitrohydrochinon durch andere Oxydationsmittel als durch rauchende Salpetersäure Nitranilsäure zu erhalten.

Die leichte Herstellbarkeit der Nitranilsäure nach dem beschriebenen Verfahren veranlasste mich einige schon früher flüchtig beschriebenen (l. c.) Reduktionsprodukte derselben etwas näher zu untersuchen.

Uebergiesst man das nitranilsaure Kali mit einer stark mit Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung, so löst sich dasselbe zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Stunden feine violetschimmernde Nadeln abscheiden. Der Körper lässt sich aus keinem Lösungsmittel unverändert umkrystallisiren. Er ist in Alkohol Aether, Benzol u. s. w. so gut wie unlöslich. Wasser löst ihn bei längerem Kochen mit brauner Farbe, jedoch unter völliger Zersetzung. Ebenso wird er durch Alkalien, welche ihn zu einer tief braunen Flüssigkeit lösen, völlig verändert. Verdünnte Salpetersäure, sowie wässrige salpetrige Säure, lösen ihn augenblicklich unter Stickstoffentwicklung zu einer gelblichen Flüssigkeit, in der sich reichlich Oxalsäure nachweisen lässt.

Anhaltend mit verdünnter Salzsäure gewaschen, zeigte der Körper doch noch immer einen erheblichen Aschengehalt, es musste dieser daher bei der Analyse in Abrechnung gebracht werden.

Die erhaltenen Zahlen zeigten gleichwohl unzweideutig, dass hier eine Nitrogruppe und die Chinongruppe reducirt wird. Der Körper ist somit ein Nitroamidotetroxybenzol von der Formel



	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	35.64	35.48	— pCt.
H	2.97	3.45	— „
N	13.86	—	13.91 „

Erwärmt man den beschriebenen Körper, oder auch direkt das nitranilsaure Kali mit einer sauren Zinnchlorürlösung unter Hinzufügung von etwas granulirtem Zinn, so wird schliesslich eine fast farblose Lösung erhalten. Wird diese durch Schwefelwasserstoff oder Zink entzint, so färbt sie sich, sobald der Säureüberschuss durch Verdampfen oder durch Alkali entfernt wurde, an der Luft schnell roth. Eisenchlorid bewirkt darin, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden war, anfangs eine Rothfärbung, später einen grünschillernden Niederschlag.

Die Darstellung des entstehenden Körpers bereitete mir Anfangs einige Schwierigkeiten, da bei der Oxydation sehr viel auf den richtigen Säuregehalt der Lösung ankommt. Ich habe schliesslich in die stark saure Flüssigkeit Zink eingetragen, und dieselbe, nachdem alles Zinn niedergeschlagen war, so lange damit in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe mit Eisenchlorid eine reichliche grüne Fällung gab. Das Zink diente dabei, ausser zur Ausfällung des Zinns, zur Bindung des Säureüberschusses. Man filtrirt die Flüssigkeit vom Zinn ab, wäscht mit Wasser nach, und setzt so lange Eisenchloridlösung zu, als die einfallenden Tropfen noch eine Rothfärbung bewirken. Der entstandene Körper bildet grünschillernde feine Blättchen vom Aussehen des Chinhydrons. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, ertheilt denselben jedoch eine gelbrothe Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure, sowie Alkalilauge lösen ihn mit brauner Farbe unter Zersetzung.

Die Bildung dieser Substanz erinnert in ihren Erscheinungen an die Reduktion und nachherige Oxydation des Binitronaphtols. Während dort Diamidonaphtol entsteht, welches bei der Oxydation in Diimidonaphtol übergeht, so lag hier die Vermuthung nahe, dass sich durch die Reduktion ein Diamidotetroxybenzol bilde, welches durch Oxydation in eine Diimidoverbindung übergeführt wurde. Ausserdem lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass zwei Hydroxyle des Körpers wieder zu Chinonsauerstoffen oxydirt wurden. Die Analyse des Körpers, welcher durch langes Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser aschenfrei wurde, bestätigte diese Annahme. Sie führt zu der Formel

$$C_6H_4N_2O_4 = C_6(HO)_2O_2 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	42.85	42.48	—	
H	2.38	2.89	—	»
N	16.66	—	17.24	»

Ich möchte bei dieser Gelegenheit eine Ansicht, welche Herr B. Scheid¹⁾ vor Kurzem über die Constitution der Chinone ausgesprochen hat, einer näheren Betrachtung unterziehen. Hr. Scheid zieht aus der Thatsache, dass das Chinon durch Einwirkung von Chloracetyl unter Salzsäureabspaltung in Diacetylmonochlorhydrochinon übergeht, den Schluss, dass das Chinon eine Hydroxylgruppe enthält. Er stellt für dasselbe demgemäss die Constitutionsformel

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 195.

$C_6H_3.O.HO$ auf. Ich glaube nicht, dass Hr. Scheid im Stande sein wird, die Nitranilsäure, welche doch jedenfalls ein Derivat des Chinons ist, dieser Formel anzupassen. Ebenso schwierig dürfte dieses beim Tetrachlorchinon sein, denn es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Chlor oder gar durch eine Nitro- oder Hydroxylgruppe ersetzbar ist. Nach meiner Ansicht ist der Process bei der Einwirkung des Chloracetyls genau derselbe, wie bei Einwirkung der Salzsäure auf Chinon. Das Chinon hat das Bestreben anderen Körpern Wasserstoff zu entziehen, so gut wie es aus Jodwasserstoff Jod abscheidet, setzt es aus der Salzsäure Chlor in Freiheit, welches jedoch im Entstehungszustand sofort substituierend auf das entstandene Hydrochinon wirkt.

Bei Einwirkung des Chloracetyls bemächtigt sich ebenso das Chinon zweier Acetylgruppen, während von dem frei werdenden Chlormolekül 1 Atom in den Kern eintritt, das andere in Salzsäure verwandelt wird. Bei Vorhandensein einer Hydroxylgruppe müsste Essigsäureanhydrid zur Bildung eines Monacetylchinons führen.

Biebrich, im August 1883.

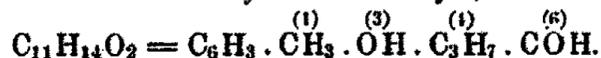
393. Hans Kobek: Ueber einige Abkömmlinge des Thymols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVI.]

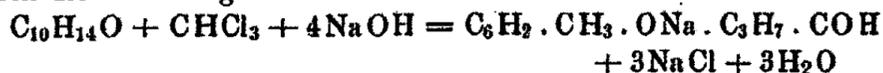
(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juli vom Verfasser.)

Bereits vor mehreren Jahren hat C. Schall im hiesigen Universitäts-Laboratorium beobachtet, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Thymol in alkalischer Lösung aldehydartige Körper entstehen. Bei der Reindarstellung und genaueren Charakterisirung dieser Verbindungen als Aldehyde ist Hr. Schall auf Schwierigkeiten gestossen und hat in Folge dessen von der Veröffentlichung seiner vorläufigen Versuche Abstand genommen. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Tiemann habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Parathymotinaldehyd,



Erhitzt man Thymol mit Chloroform und Natriumhydrat in den durch die Gleichung:



gegebenen Verhältnissen in wässriger Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis das Chloroform verschwunden ist, so bilden sich

aldehydartige Verbindungen. Ich habe es zweckmässig gefunden, auf ein Molecül Thymol das dreifache der nach obiger Gleichung nöthigen Menge Natriumhydrat und Chloroform, also auf 50 g Thymol 160 g Natriumhydrat, 130 g Chloroform und 3 L Wasser anzuwenden, da sich bei grösserer Concentration die Ausbente wegen der Bildung harziger Producte bedeutend verringert. Nach dem Erkalten wurde die gelb bis roth gefärbte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt; es ging hierbei unangegriffenes Thymol und eine neutrale Verbindung in Lösung, wahrscheinlich der dreibasische Ameisensäureäther des Thymols. Von einer weiteren Verfolgung dieses Körpers habe ich Abstand genommen. Nach dem Ansäuern der Lösung wird mit Wasserdämpfen destillirt; hierbei geht unangegriffenes Thymol und ein gelbes, im Kühler erstarrendes Oel über. Im Kolben bleibt das Hauptproduct der Reaction zurück. Dasselbe wird durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im chemisch reinen Zustande erhalten. Ich habe diese Verbindung aus später zu erörternden Gründen als Parathymotinaldehyd bezeichnet.

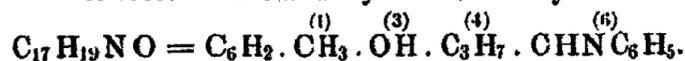
Die Substanz krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 133° C. schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem sehr schwer löslich; leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Von Ammoniak und kohlsaurem Natrium wird sie mit gelber Farbe aufgenommen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine charakteristische Reaction.

Aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen ist ersichtlich, dass der Körper durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Thymols gegen eine Aldehydgruppe (CO H) entstanden ist.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	74.16	74.16	74.39 pCt.
H ₁₄	14	7.86	7.95	8.06 »
O ₂	32	17.98	—	— »
	178	100.00		

Der Parathymotinaldehyd zeigt ein von fast allen andern Aldehyden abweichendes Verhalten gegen saures, schwefligsaures Natrium; er ist nämlich darin nur äusserst schwierig löslich; eine krystallisirte, gut charakterisirte Verbindung beider habe ich überhaupt nicht erhalten können. Um den Parathymotinaldehyd als Aldehyd zu kennzeichnen, habe ich denselben einer Anzahl anderer Reactionen unterworfen, welche für Aldehyde charakteristisch sind.

Anilid des Parathymotinaldehyds.



Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man gleiche Molecüle Parathymotinaldehyd und Anilin mässig zusammen erwärmt, bis deut-

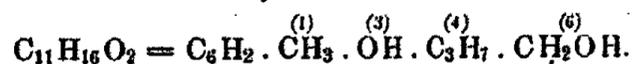
liche Wasserabspaltung wahrnehmbar ist. Der sich dabei bildende Körper wird nach dem Erkalten mehrere Male mit heissem Ligroin gewaschen und dann aus siedendem Ligroin, dem man zweckmässig einige Tropfen absoluten Alkohols zusetzt, umkrystallisirt.

Das Anilid des Parathymotinaldehyds krystallisirt in starken, hellgelben Nadeln, die bei 142° C. schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin löslich. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt sich die Verbindung wieder in Parathymotinaldehyd und Anilin. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	80.63	80.41 pCt.
H ₁₉	19	7.52	7.99 »
O	16	6.32	— »
N	14	5.53	5.55 »
	253	100.00.	

Eine chemische Verbindung wird als Aldehyd am besten dadurch charakterisirt, dass man sie durch Reduction in den zugehörigen Alkohol und durch Oxydation in die entsprechende Säure überführt. Beide Reactionen habe ich ausgeführt und bin dabei zu den gesuchten Verbindungen gelangt.

Parathymotinalkohol,



Parathymotinaldehyd wurde einige Wochen in wässriger Lösung der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt. Nach dem Filtriren der Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure ein gelblicher Niederschlag erhalten, der sich nur zum Theil in kohlensaurem Natrium löste. Er wurde mehrere Male mit Sodalösung gewaschen, um etwa noch unangegriffenen Parathymotinaldehyd zu entfernen. Nach gutem Auslaugen mit Wasser und Trocknen unter der Luftpumpe erhält man den Parathymotinalkohol als hellgraues, amorphes Pulver. Der Parathymotinalkohol schmilzt nicht plötzlich, sondern allmählich zwischen 120—130° nieder und wird von concentrirter Schwefelsäure schön dunkelroth gefärbt. Aus der gefärbten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine missfarbige, amorphe Substanz ab. Die Bildung einer hydrobenzoïnartigen Verbindung bei der Reduction des Parathymotinaldehyds habe ich nicht beobachtet. Der Parathymotinalkohol löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Benzol. Von heissem, verdünntem Alkohol wird er unter theilweiser Verharzung aufgenommen. Es ist mir nicht gelungen, den Parathymotinalkohol durch Verdunsten der bezüglichen

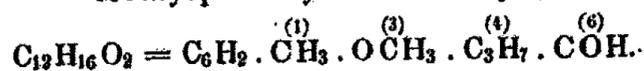
Lösungen in deutlich krystallisirtem Zustande zu erhalten. Die Elementaranalyse im Sauerstoffstrom ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	73.33	73.51 pCt.
H ₁₆	16	8.88	8.93 »
O ₂	32	17.77	— »
	180	99.98.	



Bekanntlich erleiden aromatische Oxyaldehyde bei der directen Einwirkung von Oxydationsmitteln meist tiefgreifende Zersetzungen. Um von dem Parathymotinaldehyd aus zu einer Säure zu gelangen, habe ich daher zunächst den Wasserstoff des Phenolhydroxyls der ersteren Verbindung gegen eine Methylgruppe ausgetauscht.

Methylparathymotinaldehyd,

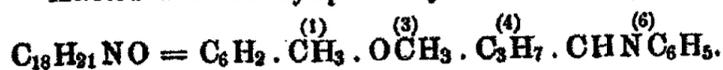


Je 1 Molecül Parathymotinaldehyd, Kaliumhydrat und Jodmethyl (10 g, bzw. 3.2 g und 8 g) werden in methylalkoholischer Lösung 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verjagen des Methylalkohols und des in geringem Ueberschuss angewandten Jodmethyls wurde das zurückbleibende Oel in Aether aufgenommen und mehrere Male mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um noch unangegriffenen Parathymotinaldehyd zu entfernen. Nach dem Absieden des Aethers bleibt der Methylparathymotinaldehyd als ein hellgelbes Oel zurück, welches bei 278° unzersetzt siedet. Der Methylparathymotinaldehyd ist unlöslich in Wasser; leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	75.00	75.22 pCt.
H ₁₆	16	8.34	8.58 »
O ₂	32	16.66	— »
	192	100.00.	

Der Methylparathymotinaldehyd löst sich ebenfalls nur äusserst schwierig in Natriumbisulfit; auch von diesem Aldehyd lässt sich aber ein Condensationsproduct mit Anilin unschwer darstellen.

Anilid des Methylparathymotinaldehyds.



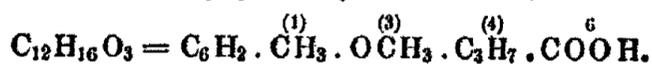
Man erhält diese Verbindung in analoger Weise wie das oben beschriebene Anilid des Parathymotinaldehyds, indem man gleiche Molecüle Anilin und Methylparathymotinaldehyd erwärmt, bis deut-

liche Wasserabspaltung eintritt. Das Product muss oftmals aus Ligroin umkrystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Das Anilid des Methylparathymotinaldehyds krystallisirt in hellen, durchsichtigen Täfelchen, die bei 80° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; von allen andern Lösungsmitteln wird sie dagegen leicht aufgenommen und ist daher durch Umkrystallisiren nur schwierig von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt sie sich noch leichter als das Anilid des Parathymotinaldehyds. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₈	216	80.90	80.78	81.04 pCt.
H ₂₁	21	7.86	8.41	8.20 »
N	14	5.24	6.03	6.06 »
O	16	6.00	—	— »
	267	100.00.		

Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Stickstoff rührt wohl davon her, dass der Substanz noch geringe Spuren von Anilin anhafteten, welche durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen waren.

Methylparathymotinsäure,



Die Oxydation des Methylparathymotinaldehyds mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung geht sehr glatt von Statten. 10 g Methylparathymotinaldehyd werden in zwei Liter Wasser vertheilt, worauf man die Emulsion auf dem Wasserbade auf 70°—80° erwärmt. Man lässt danach eine Lösung von 5.5 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser tropfenweise zulaufen. Nach circa 2 Stunden ist die Operation beendigt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und das noch heisse Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei weisse, krystallinische Flocken ausfallen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Methylparathymotinsäure in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform wird sie äusserst leicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction.

In neutraler Lösung des Ammoniaksalzes, (Concentration 1 : 50) zeigt die Methylparathymotinsäure folgende Reactionen:

Chlorcalcium giebt nicht sofort einen Niederschlag, aber bei längerem Stehen scheidet sich das Calciumsalz in kleinen Nadeln aus.

Chlorbarium bewirkt erst nach langem Stehen eine Ausscheidung, da das Bariumsalz leichter löslich als das Calciumsalz ist.

Silbernitrat giebt einen weissen Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit Wasser etwas schwärzt, aber nicht löst.

Kupfersulfat bewirkt einen grünen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit schön tiefblauer Farbe löst.

Auf Zusatz von Zinksulfat entsteht eine weisse, krystallinische Fällung, welche sich in viel heissem Wasser unter Verharzung löst.

Bleiacetat giebt ebenfalls einen weissen krystallinischen Niederschlag, der im Ueberschuss von Essigsäure löslich ist.

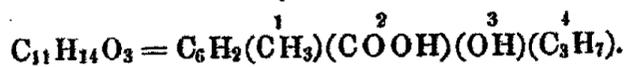
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	144	69.23	69.11	69.18 pCt.
H ₁₆	16	7.69	8.09	8.09 »
O ₃	48	23.08	—	— »
	208	100.00.		

Analyse des Silbersalzes:

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ AgO ₃	Versuch	
		I.	II.
Ag	34.28	34.00	33.96 pCt.

Orthothymotinsäure,



Es oblag mir nun vor Allem, die Beziehungen der Methylparathymotinsäure zu der schon bekannten, von Kolbe¹⁾ und Lautemann dargestellten Thymotinsäure klarzulegen. Zu dem Ende stellte ich mir zunächst Thymotinsäure nach dem Kolbe'schen Verfahren aus Thymol mit metallischem Natrium im Kohlensäurestrom dar. Die erhaltene Säure stimmte in allen Eigenschaften mit der von Kolbe beschriebenen Säure überein. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; leicht löslich auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt sie eine äusserst charakteristische, tiefblaue Reaction. Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei 123°, während Kolbe 120° angiebt. Um die Reinheit zu controliren, führte ich eine Elementaranalyse aus und erhielt dabei folgende Zahlen:

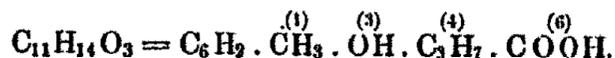
	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	68.04	68.11 pCt.	
H ₁₄	14	7.21	7.42 »	
O ₃	48	24.75	— »	
	194	100.00.		

¹⁾ Kolbe und Lautemann, Liebigs Annalen, CXV, 205.

Ich versuchte nun, die Methylparathymotinsäure zu entmethyliren, um sie so entweder in die Thymotinsäure oder eine damit isomere Säure überzuführen. Alle hierauf zielenden Versuche verliefen jedoch resultatlos. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, wird die Methylparathymotinsäure gar nicht angegriffen. Steigert man die Temperatur auf circa 180°, so tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein. Man erhält dabei ein kresolartig riechendes Oel, dessen Natur ich nicht weiter aufzuklären vermochte, weil ich davon nur äusserst geringe Mengen erhielt. Rauchende Jodwasserstoffsäure, der etwas amorpher Phosphor zugesetzt war, verhält sich genau wie Salzsäure. Auch Schmelzen mit Kaliumhydrat führte zu keinem Resultate, da die Säure bei niederer Temperatur davon nicht angegriffen und bei höherer Temperatur dadurch vollständig zersetzt wird.

Es gelang mir jedoch, auf einem andern Wege die Constitution der Methylparathymotinsäure und ihre Beziehungen zur Thymotinsäure zu ermitteln.

Parathymotinsäure,

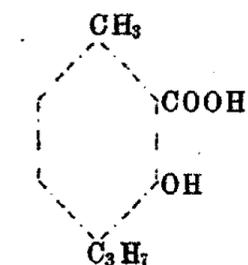


30 g Thymol wurden mit 50 g Natriumhydrat, 45 g Tetrachlorkohlenstoff und soviel Wasser, dass sich das Thymol klar in der Natronlauge löste, 8—10 Tage in verschlossener Flasche auf 100° erhitzt. Das blau bis violett gefärbte Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und angesäuert. Das ausfallende röthliche Oel wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mehrere Male mit Natriumcarbonat geschüttelt, um die gebildete Säure von noch unangegriffenem Thymol zu trennen. Beim Ansäuern der Sodalösung fiel eine Säure in braunen Flocken aus, welche durch Ueberführung in das Calciumsalz und Kochen der Lösung desselben mit Thierkohle gereinigt wurde.

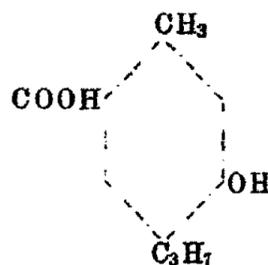
Krystallisirt man die durch Zersetzen des Calciumsalzes mit Salzsäure ausfallende Säure aus verdünntem Alkohol nochmals um, so erhält man dieselbe in vollständig reinem Zustande. Sie krystallisirt in breiten, weissen Blättchen, welche bei 157° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser schwer löslich und wird von Alkohol, Aether, Benzol sowie Chloroform leicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid giebt sie gar keine Reaction, ist also von der Thymotinsäure Kolbe's vollständig verschieden. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen jedoch genau zur Formel der Thymotinsäure, woraus erhellt, dass beide Säuren isomer sind.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	68.04	67.79	68.18 pCr.
H ₁₄	14	7.21	7.31	7.54 »
O ₃	48	24.75	—	— »
	194	100.00.		

F. Tiemann und A. Parrisius haben erst neuerdings¹⁾ wieder darauf aufmerksam gemacht, dass nur diejenigen monohydroxylierten aromatischen Säuren intensive Farbenreactionen mit Eisenchlorid geben, in denen das Phenolhydroxyl in der Ortho-Beziehung zu einer Carboxylgruppe steht. Aus der Eisenchloridreaction der Thymotinsäure, ihren übrigen Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise darf daher gefolgert werden, dass das Phenolhydroxyl in dieser Säure zu der Carboxylgruppe in der Orthostellung steht. Andererseits ist es bekannt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung vorwiegend parahydroxylierte aromatische Säuren entstehen und dass die Bildung einer metahydroxylierten aromatischen Säure unter den angegebenen Bedingungen bis jetzt in keinem Falle hat constatirt werden können. Aus der Darstellungsweise der soeben beschriebenen, mit der Thymotinsäure isomeren Verbindung, aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid und ihren übrigen Eigenschaften ergibt sich daher mit Sicherheit, dass dieselbe eine parahydroxylierte Säure ist. Ich habe aus den angeführten Gründen die Kolbe'sche Thymotinsäure als Orthothymotinsäure und die durch die Tetrachlorkohlenstoffreaction erhaltene Thymotinsäure als Parathymotinsäure bezeichnet. Die Constitution der Ortho- und Parathymotinsäure lässt sich durch die beiden folgenden Schemata veranschaulichen:



Orthothymotinsäure.



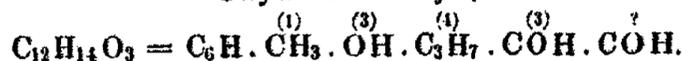
Parathymotinsäure.

Die Parathymotinsäure ist durch Methylierung mit Leichtigkeit in die, durch Oxydation des früher beschriebenen Methylthymotinaldehyds erhaltene Methylthymotinsäure überzuführen; es ergibt sich daraus, dass in dem mittelst der Chloroformreaction aus dem Thymol dar-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2380.

gestellten Thymotinaldehyd das Phenolhydroxyl zu der Aldehydgruppe (COH) ebenfalls in der Parabeziehung steht. Die Bezeichnung dieses Aldehyds, sowie seiner Derivate als Paraverbindungen findet hierin ihre Begründung.

Thymodialdehyd,

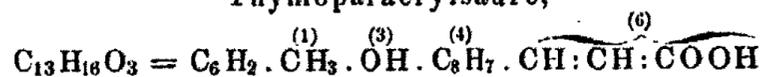


Es wäre interessant gewesen, unter den Producten der Reaction von Chloroform und Alkali auf Thymol einen zweiten isomeren Aldehyd, den der Orthothymotinsäure entsprechenden Orthothymotinaldehyd aufzufinden. Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergegangene Oel, welches im Laufe der Zeit fest geworden war, wurde mit Natriumcarbonat behandelt, welches einen Theil davon aufnahm und Thymol angelöst zurückliess. Beim Ansäuern der Sodalösung fiel ein gelber Körper aus, der der zweite Aldehyd sein konnte. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in gelblichen, compacten Nadeln erhalten, welche bei 79—80° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine schöne kirschrothe Reaction. Die Analysen ergaben jedoch Zahlen, welche nicht auf einen Monoaldehyd, sondern auf einen Dialdehyd hinweisen:

	Theorie		Versuch			
	Monoaldehyd	Dialdehyd	I.	II.		
C ₁₁	132	74.16	C ₁₂ 144	69.90	70.04	69.89 pCt.
H ₁₄	14	7.86	H ₁₄ 14	6.79	7.16	7.26 »
O ₃	32	17.98	O ₃ 48	23.31	—	— »
	178	100.00	206	100.00		

Aus dem Umstande, dass diese Verbindung mit Eisenchlorid eine intensive Farbenreaction giebt, ist zu schliessen, dass eine von den beiden Aldehydgruppen zum Phenolhydroxyl in der Orthostellung steht.

Thymoparacrylsäure,

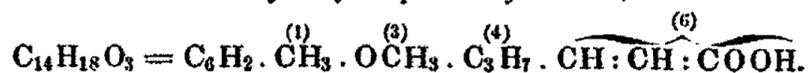


Um den Parathymotinaldehyd noch weiter als Aldehyd zu charakterisiren, habe ich Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darauf einwirken zu lassen, um so zu einer Zimmtsäure zu gelangen, welche im Uebrigen im Benzolkern in gleicher Weise substituirt ist, wie das Thymol.

2 Theile Aldehyd wurden mit 1 Theil Natriumacetat und 3 Theilen Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt und das Reactionsproduct sodann in sehr verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es schied sich hierbei ein dickflüssiges, dunkles Oel ab, welches durch oftmaliges Aufrühren in Wasser und Decantiren der wässrigen Lösung

von der Essigsäure getrennt wurde. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern dieser Lösung fiel eine schmutzig weisse Säure aus, welche durch Kochen mit Natronlauge entacetyliert und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wohl rein weiss, aber nur in mikroskopischen Krystallen erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 280°. Von der völlig constant schmelzenden Verbindung habe ich bis jetzt nur äusserst geringe Mengen erhalten. Gleichwohl geht aus der Bildungsweise derselben, sowie den bei der Analyse der noch nicht vollständig gereinigten Substanz erhaltenen Zahlen hervor, dass die beschriebene Substanz die gesuchte Thymoparacrylsäure ist.

Methylthymoparacrylsäure,



Auch der Methylparathymotinaldehyd wurde derselben Reaction unterworfen. Es traten dabei nahezu dieselben Erscheinungen wie bei der gleichen Behandlung des Parathymotinaldehyds ein.

Es resultirte eine in gelblichen Nadeln krystallisirte Säure, die bei 141° schmolz. Sie ist, wie die vorhergehende, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Auch bezüglich der Bildung von Salzen stimmen beide Säuren vielfach überein.

Sie geben schwer lösliche Calcium- sowie Bariumsalze und hellgrüne Kupfersalze, welche von überschüssigem Ammoniak mit hellgrüner Farbe aufgenommen werden. Die Silbersalze sind etwas verschieden. Das der Thymoparacrylsäure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, während das der Methylthymoparacrylsäure sich nur unter Verharzung in heissem Wasser löst.

Die Methylthymoparacrylsäure ist sehr schwer verbrennlich. Eine im Sauerstoffstrom ausgeführte Analyse ergab zwar keine vollständig genauen Zahlen, jedoch lassen dieselben es nicht zweifelhaft erscheinen, dass die zuletzt beschriebene Verbindung die gesuchte Säure ist.

	Theorie		Versuch
C ₁₄	168	71.79	71.30 pCt.
H ₁₈	18	7.69	7.98 »
O ₃	48	20.52	— »
	234	100.00	

394. W. Will: Zur Kenntniss des Aesculetins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Ferd. Tiemann über eine Reihe von Versuchen berichtet, durch welche gezeigt wurde, dass sich das Dimethyläsculetin dem Methylumbelliferon und dem Cumarin in vielen Beziehungen sehr ähnlich verhält, wodurch die Annahme berechtigt erschien, dass das Aesculetin ein dihydroxyliertes Cumarin sei, so wie das Umbelliferon schon vorher als ein monohydroxyliertes Cumarin erkannt worden war²⁾.

Besonders wurde damals nachgewiesen, dass das Dimethyläsculetin, wenn die Natronverbindung desselben in einem geschlossenen Gefässe bei 100° mit Jodmethyl digerirt wird, wie das Cumarin die Elemente des Methyläthers aufnimmt und so den Methyläther einer Trimethyläsculetinsäure liefert.

Bei dieser Reaktion trat indess gleichzeitig eine auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten des Cumarins und Dimethyläsculetins hervor.

Nach Perkin's schönen Untersuchungen³⁾ entstehen aus dem Cumarin unter diesen Bedingungen die Aether zweier isomeren Säuren und zwar je nachdem die Digestion mit Jodmethyl kürzere oder längere Zeit im Gang gehalten wird entweder ein bei 275° siedender Aether, der bei der Verseifung eine bei 88—89° schmelzende α -Methylcumarsäure liefert, oder ein bei 293° siedender Aether, welcher durch Kochen mit Alkali in eine bei 178° schmelzende β -Methylcumarsäure übergeführt wird. Die α -Verbindung lässt sich durch Kochen mit Salzsäure oder durch längeres Erhitzen auf die Siedetemperatur leicht in die β -Verbindung überführen.

Es war uns damals nicht gelungen, bei analogem Verfahren auch aus dem Dimethyläsculetin oder Methylumbelliferon zwei isomere Aether zu erhalten.

Nach Rücksprache mit Hrn. Tiemann habe ich diese Versuche wieder aufgenommen. Es hat sich gezeigt, dass die Aetherderivate des Aesculetins leichter und mit etwas besserer Ausbeute erhalten werden, als die entsprechenden methylierten Verbindungen. Ich habe desshalb die ersteren zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt.

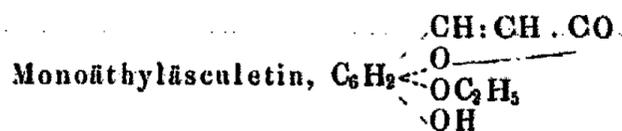
¹⁾ Diese Berichte XV, 2072.

²⁾ Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 993.

³⁾ Journ. chem. soc. 1881, Bd. 39, p. 409.

Aethylierung des Aesculetins.

10 g Aesculetin werden mit 6.7 g festem Kalihydrat und 20 g Jodäthyl in etwa 200 g Aethylalkohol gelöst und unter Anwendung eines Rückflusskühlers erhitzt, bis die Lösung eine neutrale Reaction angenommen oder das ausgeschiedene Kaliumsalz sich im Alkohol gelöst hat (circa 8—10 Stunden). Der Alkohol wird dann abdestillirt, und der Rückstand, ein braunes Oel, mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült und nach Zusatz von etwas verdünnter Natronhydratlösung 5 bis 6 Mal mit Aether ausgeschüttelt. In die ätherische Lösung geht bei dieser Behandlung das Diäthyläsculetin, während das gleichzeitig gebildete Monoäthyläsculetin in der alkalischen wässrigen Flüssigkeit bleibt.



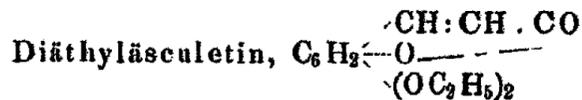
Die dunkelgelbe, wässrige Lösung wird, nach Abtrennung des Aethers, mit Salzsäure versetzt, und die sich ausscheidende krystallinische Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält farblose oder schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 143° schmelzen, deren Analyse folgende Zahlen lieferte.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₁	132	64.08	63.93	64.25 pCt.
H ₁₀	10	4.86	5.58	5.47 »
O ₄	64	31.06	—	— »
	206	100.00.		

Das Monoäthyläsculetin löst sich leicht in kalten verdünnten Alkalilösungen und in Ammoniak, und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert aus. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird es zersetzt.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mässig in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Seine alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz.



Die von der alkalischen Lösung des Monoäthyläsculetins abgehobene Aetherschicht wird nochmals mit ganz verdünnter Kalilauge geschüttelt und dann der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelbes, rasch erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus sehr

verdünntem Alkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhalten wird, welche bei 109° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₄		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₃	156	66.67	66.78	65.69 pCt.
H ₁₄	14	5.98	6.45	5.94 »
O ₄	64	27.35	—	— »
	234	100.00.		

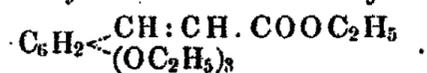
Es löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden.

Es wird wie das Methylumbelliferon und das Camarin von verdünnter Alkalilauge in der Kälte nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen und kann durch Zusatz von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden werden. Seine alkoholische Lösung fluorescirt stark mit blauer Farbe. Es verhält sich demnach in jeder Beziehung wie die früher beschriebene Dimethylverbindung, welche letztere ebenfalls auf dem zur Darstellung des Diäthyläsculetins beschriebenen Wege zweckmässiger, als auf dem früher angegebenen gewonnen werden kann.

Das Diäthyläsculetin löst sich, wie schon erwähnt, in heisser Natronlauge mit rothgelber Farbe, und diese Lösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine gelbe, krystallinische Masse, die Natronverbindung des Aesculetins.

Durch Digeriren dieses Rückstandes mit Jodäthyl erhält man den

β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther.



5 g Diäthyläsculetin werden mit einer wässrigen Lösung von Natronhydrat (2 Moleküle NaOH auf 1 Molekül C₁₃H₁₄O₄) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die so gebildete Natriumverbindung mit Jodäthyl (2 Moleküle) in einer Sodawasserflasche 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Product wird nach dem Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren bleibende Rückstand, ein zähes, nur schwierig erstarrendes hellbraunes Oel, aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Zweckmässiger verfährt man so, dass man 5 g Diäthyläsculetin mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol und etwas überschüssigem

Jodäthyl 8 Stunden im Wasserbad digerirt, und dann das Product, wie angegeben, behandelt.

Man erhält auf diese Weise eine in glänzenden Täfelchen krystallisirende Substanz, welche bei 75° schmilzt.

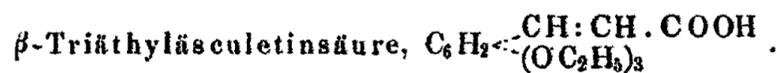
Die Analyse ergab die für den Aethyläther der Triäthyläsculetinsäure erfordernten Zahlen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₇ H ₂₄ O ₅		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₇	204	66.29	66.01	66.09 pCt.
H ₂₄	24	7.79	8.01	8.09 »
O ₅	80	25.98	—	—
	308	100.00.		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, Säuren und kalten verdünnten Alkalien. Sie destillirt über 360° ohne Zersetzung. Wenn die Aethylirung nicht sehr vorsichtig ausgeführt wird, so findet sich leicht noch etwas unverändertes Diäthyläsculetin neben dem neuen Aether, und der letztere ist dann nur sehr schwierig davon durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

Mit Wasserdämpfen ist der Aether nur sehr wenig flüchtig.



Der eben beschriebene Aether kann leicht verseift werden. Kocht man die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalihydrat unter wiederholtem Zusatz von Alkohol so lange, bis durch Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, so enthält die Lösung das Kaliumsalz der β -Triäthyläsculetinsäure. Der Alkohol wird nach Zusatz von Wasser verdampft, die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher immer noch etwas unveränderten β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther aufnimmt, und die abgetrennte Lösung mit Salzsäure gefällt. Die zunächst als zähe, ölige Masse abgeschiedene Säure wird durch Ueberführung in das Kalk- oder Barytsalz gereinigt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so farblose, silberglänzende Krystalle, welche bei 144° schmelzen und deren Analyse die für die Triäthyläsculetinsäure verlangten Zahlen liefert.

Analyse:

	Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O ₅		Gefunden
C ₁₅	180	64.28	64.73 pCt.
H ₂₀	20	7.15	7.40 »
O ₅	80	28.57	—
	280	100.00.	

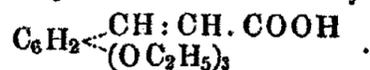
Die Säure ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber kaum in Wasser löslich. Sie bildet ein in Kalilauge sehr schwer lösliches Kaliumsalz.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt
mit Bleinitrat eine gelbe, beim Kochen lösliche,
» Quecksilbernitrat eine gelblich-weiße,
» Quecksilberchlorid eine schön grüngelbe,
» Kupfersulfat eine blaugrüne,
» Silbernitrat eine weiße, beim Kochen sich schwärzende Fällung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst und durch Wasser unverändert gefüllt. Sie lässt sich unter geringer Zersetzung destilliren.

Es gelingt auch, diese Säure direct aus dem Diäthyläsculetin darzustellen, wenn man 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Natrium und 1 Molekül Jodäthyl in Alkohol gelöst im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden im Wasserbad digerirt, und das Reactionsproduct nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ausschütteln der wässrigen alkalischen Lösung mit Aether, mit Salzsäure ausfällt.

α -Triäthyläsculetinsäureäthyläther,



Verfährt man genau nach der für Darstellung des β -Triäthyläsculetinsäureäthyläthers angegebenen Methode, aber unter Vermeidung jedes Ueberschusses von Jodmethyl, und lässt man das Erhitzen im Wasserbad nicht länger als 4–5 Stunden andauern, so erhält man eine von der oben beschriebenen verschiedene Verbindung, welche bei sehr langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung des nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Oeles in sehr schön ausgebildeten dicken, hellgelben Prismen erhalten wird und welche constant bei 51° schmilzt.

Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Wird diese, in Analogie mit der Perkin'schen Nomenclatur als α -Triäthyläsculetinsäureäther bezeichnete Substanz bis zu ihrem Siedepunkt (über 230°) erhitzt, so geht sie vollständig in die isomere, bei 75° schmelzende, β -Verbindung über.



Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalilauge wird der α -Triäthyläsculetinsäureäthyläther leicht verseift. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine Säure, die nach einmaligem Umkry-

stallisiren aus Alkohol rein ist, und dann bei 102° bis 103° schmilzt. Die Analyse zeigt, dass eine der beschriebenen β -Triäthyläsculetinsäure isomere Verbindung entstanden ist.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_5$		Gefunden
C_{15}	180	64.28	64.73 pCt.
H_{20}	20	7.15	7.32 „
O_5	80	28.57	— „
	280	100.00.	

Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Blei-, Zink- und Silbersalzen weisse Niederschläge, mit Kupfersulfat-Lösung einen blaugrünen, mit Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag.

Das eingehendere Studium der Salze der beiden isomeren Säuren bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Erhitzt man die α -Säure einige Zeit bis zu ihrem Siedepunkt, oder kocht man sie mit concentrirter Salzsäure, so geht sie allmählich in die bei 144° schmelzende β -Säure über.

Durch diese Versuche ist somit nachgewiesen, dass auch das Diäthyläsculetin bei der Behandlung seiner Natronverbindungen mit Jodäthyl die Aethyläther zweier isomerer Triäthyläsculetinsäuren liefert, also in dieser Beziehung sich genau wie das Cumarin verhält.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefern die beiden isomeren Methyl- und Aethylcumarsäuren dieselbe Methyl- resp. Aethylhydrocumarsäure, wie von W. H. Perkin¹⁾ und von Fittig und Ebert²⁾ nachgewiesen worden ist.

In gleicher Weise entsteht aus beiden Triäthyläsculetinsäuren bei der Hydrirung dieselbe



Je 1 g der betreffenden Säuren wurde in Natriumcarbonat gelöst, mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam einige Stunden stehen gelassen, und dann die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich in beiden Fällen eine ölige, bald erstarrende Masse aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 77° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

¹⁾ Journ. chem. soc. 1881, Bd. 39, p. 409.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, p. 139 ff.

Analyse:

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_5$		Gefunden
C ₁₅	180	63.83	63.02 pCt.
H ₂₂	22	7.80	7.65 »
O ₅	80	28.37	— »
	282	100.00	

Die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak füllt Kupfersulfat hellgrün, Quecksilber-, Blei- und Silbersalze weiss. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verhalten der α - und β -Triäthyläsculetinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Wie in der früheren Arbeit ¹⁾ gezeigt wurde, werden die beiden isomeren Methylcumarsäuren in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt und dadurch beide in dieselbe bei 99° schmelzende Methylsalicylsäure übergeführt.

Nach demselben Verfahren sind beide Triäthyläsculetinsäuren der Oxydation unterworfen worden.

Triäthoxybenzaldehyd, $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$

4 g der β -Triäthyläsculetinsäure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, und eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat allmählich in der Kälte zugesetzt, so lange noch rasche Entfärbung eintrat. Neben dem Mangansuperoxyd schieden sich während der Oxydation reichliche Mengen von farblosen Krystallen aus, welche nach dem Abfiltriren durch Auskochen des Filterrückstandes mit Alkohol in Lösung gebracht wurden und beim Verdunsten dieser Lösung in prachtvollen, spiessigen Krystallen anschossen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist diese Verbindung rein und zeigt den Schmelzpunkt 95°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$		Gefunden
C ₁₃	156	65.56	65.69 pCt.
H ₁₈	18	7.56	7.67 »
O ₄	64	26.88	— »
	238	100.00	

Hiernach stimmen die Zahlen mit den für einen Triäthoxybenzaldehyd berechneten überein.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2079.

Das chemische Verhalten der Verbindung steht mit dieser Auffassung im Einklang. Eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfit nimmt die Substanz, allerdings erst bei gelindem Erwärmen, in reichlicher Menge auf und lässt sie auf Zusatz von Salzsäure wieder unverändert ausfallen. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie nach längerem Erwärmen (2 Stunden im Wasserbad) einen schönen Silber Spiegel.

Von Alkohol und Aether wird der Aldehyd leicht gelöst; in Wasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Zersetzung auf.

Bemerkenswerth ist seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel. Kalte verdünnte Kaliumpermanganatlösung wirkt nicht auf ihn ein. Beim Kochen mit der berechneten Menge dieses Oxydationsmittels geht er dagegen in die sofort zu beschreibende Triäthoxybenzoësäure über.

α -Triäthyläsculetinsäure liefert bei der Oxydation in der Kälte denselben Aldehyd, und zwar erhält man fast die berechnete Ausbeute.

Triäthoxybenzoësäure, $C_6H_2 \begin{matrix} COOH \\ (OC_2H_5)_3 \end{matrix}$.

Wenn man die beiden isomeren Triäthyläsculetinsäuren mit Kaliumpermanganatlösung bei einer Temperatur von über 60° digerirt (auf 1 g Säure 7.48 g $KMnO_4$), so enthält das Filtrat vom gefällten Mangansuperoxyd das Kaliumsalz einer Säure, welche auf Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken ausgeschieden und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

Sie krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmeltpunkt 134° .

Die Analyse ergab die einer Triäthoxybenzoësäure entsprechenden Zahlen.

Analyse:		Berechnet für $C_{13}H_{18}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	61.42		61.51 pCt.
H_{18}	18	7.09		7.40 >
O_5	80	31.49		— >
	254	100.00		

In einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Triäthoxybenzoësäure erzeugt Kupfersulfat eine hellblaue, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weisse Fällungen ¹⁾.

¹⁾ Die entsprechende Trimethoxybenzoësäure, welche aus der früher beschriebenen Trimethyläsculetinsäure durch Oxydation in der eben beschriebenen Weise gewonnen wird, ist eine bei 108 — 109° schmelzende, in Wasser etwas leichter lösliche, sonst sich ganz ebenso verhaltende Verbindung.

Ich habe nun versucht, durch weiteren Abbau der Triäthoxybenzoësäure zu dem Triäthoxybenzol zu gelangen, von welchem sich das Aesculetin ableitet.

Bei der Destillation des Kalksalzes dieser Säure mit der 5- bis 6fachen Menge Kalk geht ein gelbes, aromatisch riechendes Oel über, das in jeglicher Beziehung der Substanz gleicht, welche man durch möglichst vollständige Aethylirung des Phloroglucins erhält und welche zuerst von Benedikt¹⁾ als ein schweres destillirbares Oel beschrieben worden ist. Nach vorsichtigem Schmelzen mit Kali und Ausschütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Aether liefern beide beim Abdestilliren des letzteren einen Rückstand, der mit Eisenchlorid versetzt, die für das Phloroglucin charakteristische blauviolette Färbung annimmt.

Durch häufiges Ausschütteln der ätherischen Lösung jenes Destillationsproductes des Kalksalzes der Triäthoxybenzoësäure, mit ganz verdünntem Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren des dabei erhaltenen krystallinischen Rückstandes aus verdünntem Alkohol wurden prachtvolle Krystallnadeln erhalten, welche bei 57° schmelzen, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind und nach dem Schmelzen mit Kali ein in Wasser leicht lösliches Product liefern, das sich auch in alkalischer Lösung nicht an der Luft schwärzt und mit Eisenchlorid eine sehr schöne Phloroglucinreaction giebt. In ihrem Aussehen zeigen diese Krystalle grosse Aehnlichkeit mit dem von Hofmann²⁾ dargestellten, bei 39° schmelzenden Triäthyläther der Pyrogallussäure.

In der allerneuesten Zeit ist auch das dritte, unseren heutigen Vorstellungen nach einzig noch mögliche Trioxybenzol von L. Barth und J. Schreder³⁾ durch Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron dargestellt worden. Die alkalischen Lösungen dieser Oxyhydrochinon genannten Substanz werden an der Luft sofort braun und sind in dieser Beziehung noch empfindlicher als die Pyrogallussäurelösungen.

Diese beiden Verbindungen zeigen hiernach ein ganz anderes Verhalten als das oben erwähnte mittelst der Kaliumschmelze erhaltene Product, dessen Reactionen dagegen mit denen des Phloroglucins übereinstimmen. Darnach kann die aus der beschriebenen Triäthoxybenzoësäure dargestellte, bei 57° schmelzende Verbindung, auch wenn mir bis jetzt aus Mangel an Material eine Bestätigung dieser Ansicht durch die Analyse nicht möglich war, wohl nur aus dem Triäthyläther des Phloroglucins bestehen, und es wird somit sehr wahr-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 97.

²⁾ Diese Berichte XI, 800.

³⁾ Monatshefte f. Chem. 1883, Bd. IV, Heft 3, S. 176.

scheinlich, dass das dem Aesculetin zu Grunde liegende Trioxybenzol das Phloroglucin ist.

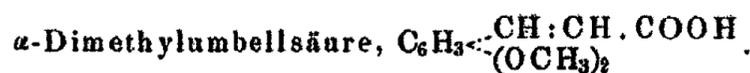
Ich bin indessen im Begriff, Versuche zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht zu unternehmen, und zwar gedenke ich, zu diesem Zweck die Aether des Phloroglucins, sowie die aus dem Phloroglucin durch Einführung einer Carboxylgruppe herstellbare Trioxybenzoësäure näher zu studiren.

Wenn die vorbeschriebenen Versuche gezeigt haben, dass sich die Isomeren, welche man bei der Methyl- und Aethylcumarsäure aufgefunden hat, auch bei der Diäthoxyäthylcumarsäure oder Triäthyläsculetinsäure wiederfinden, so musste es sehr wahrscheinlich werden, dass dieselben auch bei der Methoxymethylcumarsäure, d. i. Dimethylumbellsäure, nachgewiesen werden könnten.

Ich habe Hrn. Beck veranlasst, Versuche in dieser Richtung anzustellen, welche gezeigt haben, dass auch hier die fraglichen Isomeren vorhanden sind.

Wenn man die Methylierung des Methylumbelliferons in der Weise vornimmt, dass man das Methylumbelliferon mit der berechneten Menge Natronhydrat eindampft und dann mit Jodmethyl digerirt, so entsteht hauptsächlich der β -Dimethylumbellsäuremethyläther (Schmp. 75°), welcher zweckmässig durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird und aus welchem durch Verseifung die ebenfalls schon früher beschriebene β -Dimethylumbellsäure (Schmp. 180°—181°) entsteht.

Verfährt man aber so, wie diess von Fittig und Ebert¹⁾ zur Darstellung der α -Aethylcumarsäure angegeben worden ist, so wird auch aus dem Methylumbelliferon fast nur die weniger beständige α -Verbindung erhalten.



Es wurden 10 g (1 Molekül) Methylumbelliferon in einer Lösung von 2.6 g Natrium (1 Molekül) in Methylalkohol mit 8 g (1 Molekül) Jodmethyl 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von etwas Wasser wird der Methylalkohol verjagt und von dem Rückstand (einem Gemenge des Methyläthers dieser Säure mit noch unverändertem Methylumbelliferon) abfiltrirt. Um die letzten Spuren des in Wasser nicht ganz unlöslichen α -Dimethylumbellsäuremethyläthers zu entfernen, wurde die wässrige, vorher schwach alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des von ihr zurückgehaltenen Aethers in der Kälte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 139.

mit Salzsäure gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol wurde die Säure rein erhalten.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.59 pCt.
H_{12}	12	5.77	5.80 »
O_4	64	30.77	— »
	208	100.00.	

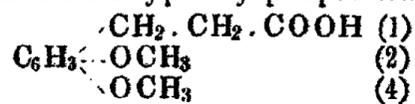
Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 138° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Beim Kochen mit Salzsäure, oder wenn sie einige Zeit bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt wird, geht sie in die stabilere isomere Verbindung (Schmp. 131°) über.

Die neutrale, ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen einen weissen, mit Kupfersulfat einen hell gelblichgrünen Niederschlag (die β -Säure giebt eine blaugrüne Fällung).

Verhalten der α - und β -Dimethylumbellsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam.

α -Dimethoxyphenylpropionsäure,



5 g der β -Dimethylumbellsäure wurden mit 30 g 6procentigem Natriumamalgam $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Das Filtrat gab nach Zusatz von Salzsäure ein weisses Krystallpulver, das zur Reinigung in Barytwasser gelöst und nach Fällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure mit Salzsäure abgeschieden wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Säure in bei 105° schmelzenden Krystallen erhalten.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	62.85	62.59 pCt.
H_{14}	14	6.50	6.67 »
O_4	64	30.65	— »
	210	100.00.	

Die neutrale Lösung der Dimethoxyphenylpropionsäure in Ammoniak wird durch Kupfersalze hellblau, durch Silber-, Blei- und Quecksilbersalze weiss gefällt.

Verfährt man genau in der oben beschriebenen Weise mit der α -Dimethylumbellsäure, so entsteht daraus dieselbe Dimethoxyphenylpropionsäure.

Oxydation der α -Dimethylumbellsäure mit Kaliumpermanganat.

0.5 g der α -Dimethylumbellsäure wurden in wenig Natriumcarbonat gelöst, auf 100 ccm verdünnt und allmählich in der Kälte eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Das abfiltrirte Mangansuperoxyd wurde mit Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser eine in schönen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 67° erhalten.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Tiemann und Parrisius¹⁾ aus β -Resorcyraldehyd dargestellten β -Dimethylresorcyraldehyd ($\text{CHO}:\text{OCH}_3:\text{OCH}_3 = 1:2:4$). Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme liefert er die bereits früher beschriebene²⁾, als Oxydationsproduct der β -Dimethylumbellsäure er-

haltene β -Dimethylresorcyssäure C_6H_3 $\begin{matrix} \text{COOH (1)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (2)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (4)} \end{matrix}$.

Das monohydroxylierte Cumarin, das Umbelliferon, sowie das dihydroxylierte Cumarin, das Aesculetin, zeigen, wie in Vorstehendem nachgewiesen worden ist, noch das Verhalten des Cumarins, bei vollständiger Aethylirung die Aether zweier isomeren Säuren zu liefern, eine Isomerie, über deren Ursache unsere heutigen Theorien keinen Aufschluss ertheilen.

Man hat sich bemüht, durch das Studium der Halogenverbindungen der beiden Methyl- und Aethylcumarsäuren, sowie des Cumarins selbst, weitere Anhaltspunkte zu erlangen.

Bei der Einwirkung des Broms gehen, analog ihrem Verhalten bei der Hydrirung, die beiden Aethylcumarsäuren unter Addition von zwei Bromatomen in dieselbe Dibromäthylcumarsäure über.

Das Cumarin selbst verbindet sich nach Perkin's Versuchen ebenfalls direkt mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$, welches mit alkoholischem Kali leicht ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet und so ein α -Monobromcumarin, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$, liefert, das beim Kochen mit Kalilauge in das Salz einer Cumarilsäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, übergeht.

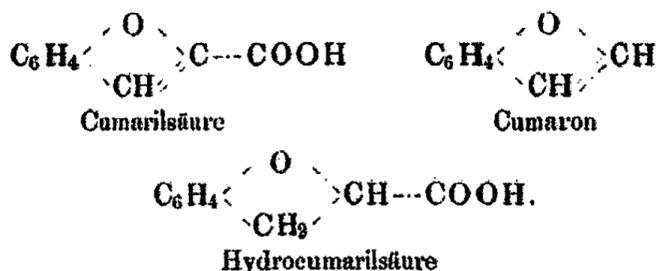
Diese Cumarilsäure ist von Fittig und Ebert näher untersucht worden.

Sie nimmt bei der Hydrirung mit Natriumamalgam noch zwei Wasserstoffatome auf und bildet eine Hydrocumarilsäure, welche sich nicht weiter (etwa zu Melilotsäure) hydriren lässt, also nicht mit der Cumarsäure identisch ist. Diese Cumarilsäure giebt bei der Destilla-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2370.

²⁾ Diese Berichte XV, 2080.

tion mit Kalk ein Cumaron, C_8H_6O , welches nicht in Alkali löslich, demnach kein Phenol ist. Gemäss diesen Thatsachen stellen die genannten Forscher für die fraglichen Substanzen die folgenden Constitutionsformeln auf:



Ich habe auch unter Berücksichtigung dieser Arbeiten eine vergleichende Untersuchung mit dem Diäthyläsculetin begonnen, aus welcher hervorgeht, dass auch hier eine fast vollständige Analogie im Verhalten dieser Verbindung und dem des Cumarins herrscht.

Einwirkung von Brom auf Diäthyläsculetin.

Wenn eine Lösung von Diäthyläsculetin (1 Molekül) in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom (1 Molekül) in Schwefelkohlenstoff versetzt wird, so scheidet sich fast augenblicklich eine in glänzenden Nadeln krystallisierende Substanz aus, während gleichzeitig eine Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wird. Die abfiltrirte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise leicht rein erhalten. Sie schmilzt bei 169° .

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$		Gefunden
C_{13}	156	49.84	49.64 pCt.
H_{13}	13	4.15	4.62 »
O_4	64	20.44	— »
Br	80	25.57	24.86 »
	313	100.00.	

Hiernach ist die gebildete Verbindung ein Monobromdiäthyläsculetin.

Ein dem von Perkin beschriebenen Cumarindibromid analoges Product habe ich trotz Anwendung der von Perkin empfohlenen Vorsichtsmassregeln nicht fassen können.

Es scheint das Diäthyläsculetindibromid noch leichter zersetzbar zu sein, als die entsprechende Cumarinverbindung, welche sich ja auch schon beim Kochen mit Alkohol in Bromwasserstoff und Monobromcumarin spaltet.

Trägt man das Monobromdiäthyläsculetin in siedend heisse, concentrirte, alkoholische Kalilösung ein und kocht man zur Vollendung

der Reaction noch einige Minuten, so scheidet sich allmählich eine blättrige Krystallmasse aus, welche das Kalisalz einer Säure darstellt, die daraus durch Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken erhalten wird.

Sie wird durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in bei 195° schmelzenden, farblosen, feinen Nadeln erhalten, deren Analyse Zahlen liefert, welche mit den für eine Diäthoxycumarilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$, berechneten stimmen.

Diese Säure geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 122° schmelzende Säure über, welche wahrscheinlich die der Hydrocumarilsäure analoge Verbindung ist, mit deren Untersuchung ich aber noch beschäftigt bin.

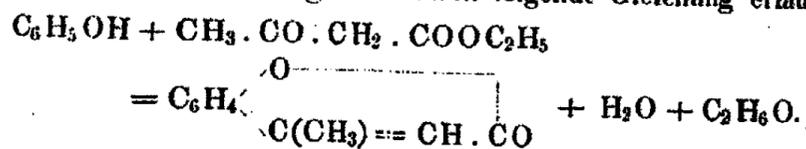
Weitere Mittheilungen über diese Verbindungen, sowie die entsprechenden, aus dem Methylumbelliferon zu erwartenden analogen Derivate hoffe ich demnächst machen zu können.

395. H. von Pechmann und C. Duisberg: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

(Eingegangen am 14. August.)

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

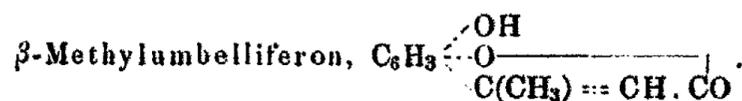
Acetessigäther und Phenole vereinigen sich in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels schon bei gewöhnlicher Temperatur zu neuen Verbindungen, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine anzusprechen sind. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung erläutert:



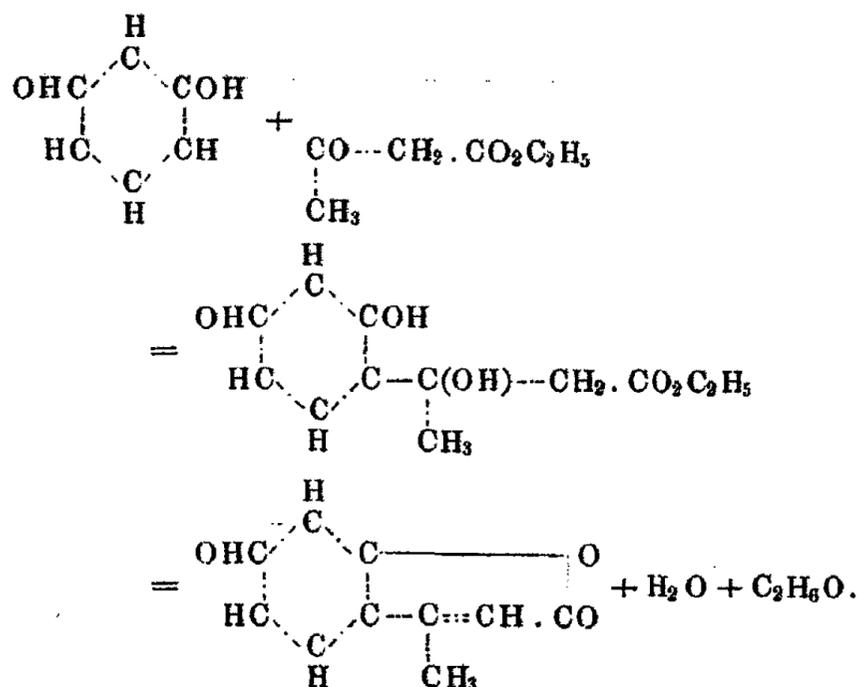
Eine nähere Untersuchung dieser Reaction hat ergeben, dass dieselbe nicht auf den Acetessigäther beschränkt ist, sondern dass die einfach substituirten Derivate desselben, sowie der von Baeyer¹⁾ entdeckte Benzoylessigäther ein analoges Verhalten an den Tag legen, so dass man also durch abwechselnde Anwendung von Phenolen und Acetessigäthern zu einer ganzen Reihe neuer cumarinartiger Verbindungen gelangen kann.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.

Ein genauer Einblick in die Natur dieser Körper ist durch das Studium des Produktes gewonnen worden, welches durch Einwirkung von Resorcin auf Acetessigäther entsteht, und welches seinen Eigenschaften und der relativen Stellung der Seitenketten zufolge als ein β -Methylumbelliferon bezeichnet werden muss.



Die Entstehungsweise dieser Verbindung wird aus folgendem Schema ersichtlich:



Sie ist demnach als das Lacton einer β -methylirten Dioxyzimtsäure und zwar als ein in der Seitenkette methylirtes Umbelliferon aufzufassen, von dem durch die Arbeiten von Tiemann und Levy¹⁾ und Tiemann und Reimer²⁾ nachgewiesen ist, dass es die Con-

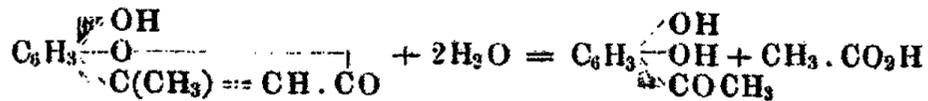
stitution eines Paraoxycumarins $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{--- O ---} \\ \diagdown \text{CH = CH. CO} \end{array}$ besitzt. Das

ganze Verhalten des neuen Körpers entspricht dieser Auffassung. Vor allem sind seine Lösungen in verdünnten Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure durch eine intensiv blaue, einen Strich ins röthliche besitzende Fluorescenz ausgezeichnet, eine Erscheinung, welche mit

¹⁾ Diese Berichte X, 2215.

²⁾ Diese Berichte XII, 993.

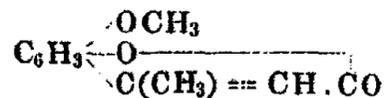
dem Verhalten des Umbelliferons (sowie des verwandten Aeskuletins)¹⁾ vollkommen übereinstimmt. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird die Verbindung wie das Umbelliferon leicht in Resorcin übergeführt, in der Kalischmelze jedoch gelingt es unschwer, die Reaktion bei der Bildung eines Dioxyacetophenons



festzuhalten, welches sich als identisch mit dem von Nencki und Sieber²⁾ synthetisch aus Resorcin und Eisessig mittelst Chlorzink gewonnenen Resacetophenon erwiesen hat.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehen die entsprechenden Säureäther.

Wichtigere Resultate sowohl für den cumarinartigen Charakter der neuen Verbindung als auch für die relative Stellung der Kohlenstoffseitenkette zu den Phenolhydroxylen hat das Studium des Methyläthers



ergeben.

Derselbe befolgt in seinem Verhalten gegen Alkalien genau die Eigenthümlichkeiten des Cumarins. Während er unlöslich ist in kalter Alkalilauge, geht er beim Kochen nach kurzer Zeit vollständig in Lösung. In derselben ist dann das Salz einer unbeständigen, nicht isolirbaren Oxysäure enthalten, welche der Cumarinsäure entspricht, denn auf Zusatz von Säuren fällt die ganze Menge der vorhandenen Substanz unverändert wieder aus. Hält man dagegen die alkalische Lösung einige Stunden lang im Sieden, so findet die Bildung der beständigen, der Cumarsäure entsprechenden β -Methyl-

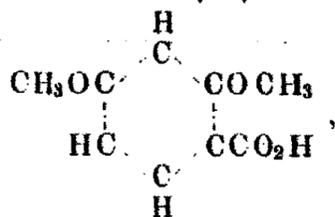
umbellmethylläthersäure $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ | \text{OH} \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ statt,

welche sich von der Cumarsäure indessen dadurch unterscheidet, dass sie durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, sowie schon beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung direkt unter Wasserabspaltung wieder in ihr Lacton verwandelt wird. Durch Einführung eines Methyls in das zweite Phenolhydroxyl gelangt man von der genannten Verbindung zu einer Säure, aus welcher durch Oxydation eine Dimethyldioxybenzoesäure gewonnen werden kann, die, wenn auch ana-

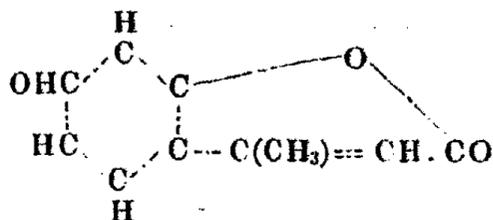
¹⁾ Tiemann und Will, diese Berichte XV, 2072.

²⁾ Journ. für pract. Chem. 23, 147.

lytische Belege dafür noch fehlen, doch zweifellos als identisch angesehen werden muss mit der Dimethyl- β -resorecylsäure



deren Zusammengehörigkeit mit dem Umbelliferon durch die Arbeiten von Tiemann und Parrisius¹⁾ und Tiemann und Reimer²⁾ festgestellt worden ist. Dadurch ist der Nachweis geführt, dass in dem β -Methylumbelliferon die Stellung der Seitenketten die nämliche ist, wie im Umbelliferon, und ihm deshalb die Constitutionsformel



zukommt. Nachdem ein vorläufiger Versuch ergeben hat, dass die Verbindung sowohl Brom wie Wasserstoff addirt, ist damit auch der experimentelle Beweis für das Vorhandensein der in obiger Formel angenommenen doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette geliefert.

Zur Darstellung des β -Methylumbelliferons giesst man am zweckmässigsten eine kalte Lösung molekularer Gewichtsmengen Resorcin und Acetessigäther langsam in die 4—5fache Menge reiner concentrirten Schwefelsäure, so dass keine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet, und lässt nach mehrstündigem Stehen die rothgelbe Lösung auf Eis tropfen. Die ganze Menge des entstandenen Productes setzt sich dann als nahezu farbloses, sandiges Pulver ab, welches nur ausgewaschen, in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und wieder durch Salzsäure ausgefällt zu werden braucht, um für die weitere Verwendung rein genug zu sein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Reinigung für die Analyse war es nothwendig, dieses Rohproduct nach dem Trocknen in wenig Alkohol zur Lösung zu bringen, durch Zusatz von Aether von geringen Mengen eines röthlichen Farbstoffes zu befreien und nach Concentration des Filtrates zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren. Der neue Körper stellt dann farblose, gruppenförmig zusammengewachsene Prismen dar, welche bei 185° schmelzen.

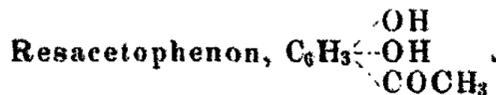
¹⁾ Diese Berichte XIII, 2353.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2378.

Ber. für $C_{10}H_8O_3$		Gefunden	
C	68.2	68.14	68.3 pCt.
H	4.5	4.7	4.7 "

Aus kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig. Eisenchlorid und Bleizucker geben keine Reaction; ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in Blättchen, in kleineren Mengen ist sie unzersetzt destillirbar. Kohlensaure Alkalien lösen die Verbindung nur wenig, dagegen ist sie leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien; aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen unveränderte Substanz aus. Diese Lösungen sind schwach gelb gefärbt und ausgezeichnet durch eine besonders bei starker Verdünnung hervortretende blaue Fluorescenz. Dieselbe Erscheinung zeigt die an sich farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Erhitzt man die Lösung in concentrirter Kalilauge so lange zum Kochen, bis beim Verdünnen einer herausgenommenen Probe keine Fluorescenzerscheinung mehr wahrzunehmen ist, so entsteht unter vollständiger Abspaltung der Seitenkette Resorcin in nahezu theoretischer Menge, dessen Identität durch Schmelzpunkt und bekannte Reactionen festgestellt wurde. Es mag hierbei erwähnt werden, dass sich Resorcin in sehr geringen Quantitäten an dem Auftreten einer blauen Fluorescenz erkennen lässt, wenn man es in der Kälte mit etwas Acetessigäther und Schwefelsäure zusammenbringt.

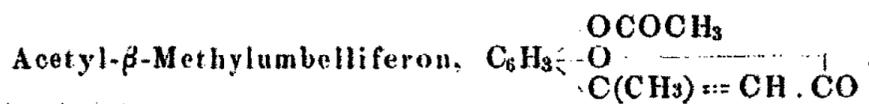


Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, aus dem β -Methylumbelliferon durch die Einwirkung schmelzenden Kalis und ist dieser Bildungsweise zufolge als ein Orthopara-Dioxyacetophenon zu bezeichnen. Man erhält sie am besten, wenn man die Substanz in kleinen Portionen mit der 4—5-fachen Menge Aetzkali und wenig Wasser schmilzt, bis nach 6—8 Minuten die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat.

Löst man nun in wenig Wasser und säuert an, so setzen sich nach einiger Zeit braungefärbte Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in feine, weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln verwandelt werden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_8H_6O_3$		Gefunden	
C	63.15	62.8	pCt.
H	5.3	5.2	"

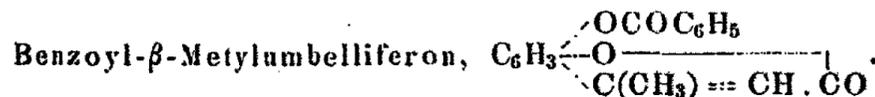
Schmelzpunkt 141—142°. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entsteht ein Farbstoff, der von Alkalien mit rother Farbe aufgenommen wird und aus seiner ammoniakalischen Lösung sich in rothen Krystallnadeln abscheidet. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird eine aus Methylalkohol in weissen Nadelchen krystallisirende, bei 72—73° schmelzende Acetylverbindung gewonnen. Diese Eigenschaften genügen, um die Substanz als identisch mit dem Resacetophenon von Nencki und Sieber¹⁾ hinzustellen.



Zur Controle der Zusammensetzung des neuen Oxycumarins sind dessen Acetyl- und Benzoyläther dargestellt und analysirt worden. Ersterer entsteht bei zweistündiger Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid und wird durch Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch abgeschieden. Aus seiner ätherischen Lösung schießt er in langen, weissen Nadeln an.

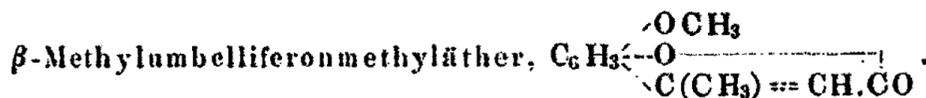
	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	66.1	65.9 pCt.
H	4.6	4.65 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Schmp. 150°. In kleinen Quantitäten ist sie unzersetzt destillirbar.



Dieser Aether bildet sich beim Erwärmen von β -Methylumbelliferon mit Benzoylchlorid. Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 159—160°.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	72.8	72.7 pCt.
H	4.3	4.5 »



Die zweckmässigste Methode zur Darstellung dieser Verbindung besteht darin, dass man die berechneten Mengen Umbelliferon und Natrium in methylalkoholischer Lösung mit einem geringen Ueber-

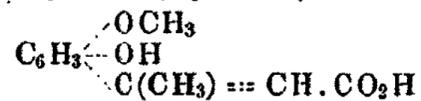
¹⁾ a. a. O.

schuss von Jodmethyl am Rückflusskühler und unter dem Drucke einer 20—20 cm hohen Quecksilberstule erhitzt, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Der grösste Theil des schwerlöslichen Methyläthers hat sich dann krystallinisch abgeschieden und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$		Gefunden	
C	69.4	69.33	69.2 pCt.
H	5.3	5.0	5.4 »

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 159° . Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung mit intensiv blauer Fluorescenz löslich. Durch Oxydationsmittel wird sie vollständig verbrannt. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen verhält sie sich in oben geschilderter Weise, indem sie unter Wasseraufnahme allmählich in die entsprechende Cumarsäure verwandelt wird, welche als

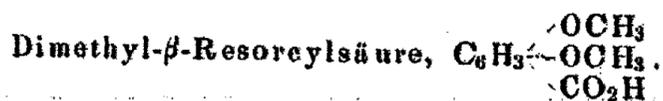
β -Methylumbell-*p*-methyläthersäure,



bezeichnet werden kann. Zu ihrer Darstellung wird der Methyläther mit der 4fachen Menge 50procentiger Kalilauge 4—5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Durch Behandeln des Niederschlages in der Kälte mit kohlensaurem Natron wird die Säure von unverändert gebliebenem Umbelliferon getrennt. Aus der alkalischen Lösung werden zuerst durch Einleiten von Kohlensäure phenolartige Nebenprodukte ausgefällt und dann auf Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung abgeschieden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein ist und analysirt wurde.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden	
C	63.5	63.3	pCt.
H	5.8	5.7	»

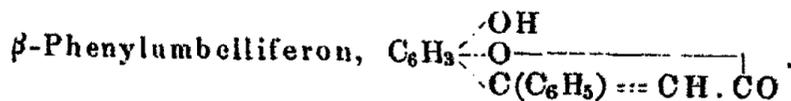
Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Aus Methylalkohol krystallisirt sie in stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln, welche bei 140° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie merkwürdiger Weise schon beim Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung wird die Säure unter Wasserabspaltung quantitativ in ihr Lacton, das β -Methylumbelliferon, übergeführt.



Wie schon erwähnt, gelang es durch weiteres Methylieren des oben beschriebenen Methyläthers und Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette, von der eben beschriebenen Säure zu der Dimethyl- β -Resorecylsäure¹⁾ von bekannter Constitution zu gelangen. Die Oxydation wurde in verdünnter alkalischer Lösung mittelst Permanganat ausgeführt. Die erhaltene Säure krystallisierte aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 108° besaßen. Da sie in ihrem Verhalten gegen Metallsalze ebenfalls eine vollständige Uebereinstimmung mit der Dimethyl- β -Resorecylsäure an den Tag legte, konnte auch über ihre Identität mit derselben kein Zweifel mehr herrschen. Mangel an Material machen es vorläufig unmöglich, durch eine Analyse dieses Resultat zu bestätigen.

Behufs Feststellung der Allgemeinheit der zwischen Phenolen und Acetessigäther stattfindenden Reaktion wurden nach dem Resorcin auch Phenol, Ortho- und Parakresol, Hydrochinon und Pyrogallol, sowie andererseits Benzoylessigäther und Methylacetessigäther in dieser Hinsicht einer Prüfung unterzogen. Bei derselben hat sich ergeben, dass diese Körper ebenfalls zur Bildung substituierter Cumarine Veranlassung geben. Zweifach substituierte Acetessigäther dagegen, wie der Dimethyl- und der Dichloracetessigäther, liefern, wie zu erwarten, keine cumarinartigen Verbindungen, und ebensowenig können solche aus substituierten Phenolen, wie Nitrophenol und Salicylsäure, gewonnen werden.

Die zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen befolgte allgemeine Methode besteht darin, die Mischung molekularer Mengen von Phenol und Essigäther in viel concentrirte Schwefelsäure zu giessen und daraus nach mehrstündigem Stehen durch Zusatz von Wasser die neugebildete Verbindung abzuscheiden.

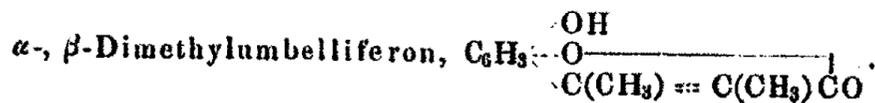


Aus Resorcin und Benzoylessigäther. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, deren Analyse folgendes Resultat gab:

	Ber. für C ₁₅ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	75.6	75.8 pCt.
H	4.2	4.14 »

¹⁾ Tiemann und Parrisius a. a. O.

Schmp. 244°. Die alkalische Lösung ist gelblich, ohne zu fluoresciren, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure oft schwach gelb gefärbt und besitzt eine bläuliche Fluorescenz.

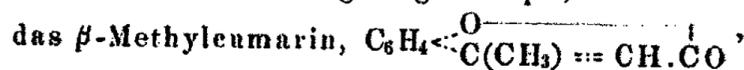


Aus Resorcin und Dimethylacetessigäther. Es krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen. Schmp. 256°.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C	69.4	69.5 pCt.
H	5.3	5.33 »

Die Lösungen in verdünnten Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure sind nahezu farblos und besitzen eine deutliche blaue Fluorescenz.

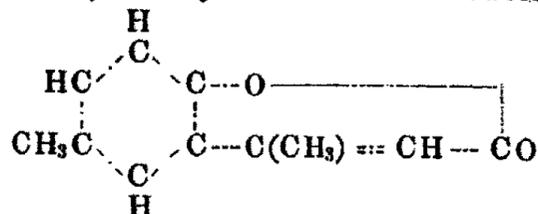
Der einfachste der hierher gehörigen Körper,



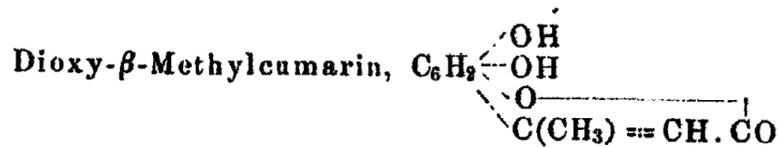
welches durch Einwirkung von Phenol auf Acetessigäther entsteht, ist in Folge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Phenols noch nicht in solcher Menge gewonnen worden, um seine Zusammensetzung durch die Analyse bestätigen zu können. Dasselbe ist ein aus Benzol in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 125—126° schmilzt. Gegen Alkalien, in denen es in der Kälte unlöslich ist, verhält es sich genau wie das Cumarin.

Leichter zugänglich dagegen sind die Verbindungen des Acetessigäthers mit Ortho- und Parakresol, von denen die letztere analysirt wurde. Sie kann bezeichnet werden als

Meta- β -Methylcumarin des Toluols,



Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln. Sie ist in der Kälte in Alkalien unlöslich; beim Kochen verhält sie sich wie das Cumarin.



Dieser Körper entsteht aus Pyrogallol und Acetessigäther in theoretischer Menge. Er krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen

Nadeln, deren Analyse, welche der Güte des Hrn. C. Dünschmann zu verdanken ist, folgendes Resultat gab:

	Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C	62.5	62.58 pCt.
H	4.2	4.03 r

Der Schmelzpunkt liegt bei 235° . In kaltem Wasser ist er unlöslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Die alkalische Lösung ist gelb und besitzt keine Fluorescenz, ebensowenig die Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Die wässerig-alkoholische Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, Bleizucker erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt.

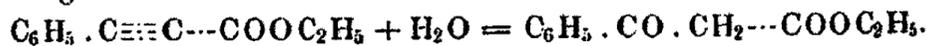
München, den 3. August 1883.

396. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoylessigsäure.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns (Baeyer, diese Berichte XV, 2705) die Beobachtung, dass der Phenylpropionsäureäther durch Behandlung mit englischer Schwefelsäure in Benzoylessigäther übergeführt wird:

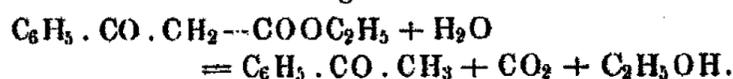


Die Umwandlung wird in folgender Weise bewerkstelligt: 2 bis 3 kg Schwefelsäure werden bis 0° abgekühlt und dann 100 g Phenylpropionsäureäther tropfenweise unter fortwährendem Umrühren langsam zugesetzt, so dass die Temperatur nie über $+3^{\circ}$ steigt. Das Ganze wird dann 2—3 Stunden stehen gelassen.

Die hellbraune Flüssigkeit wird zunächst auf Eis gegossen und die so erhaltene trübe Masse mehrmals mit Aether umgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und am besten über kohlenurem Kali getrocknet, welches dem Aether schmierige Substanzen entzieht. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der rohe Benzoylessigäther als gelbes Oel zurück. Um den Aether ganz rein zu bekommen, schüttelt man ihn zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt durch ein nasses Filter, säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reinen Benzoylessigäther, wie durch die folgende Analyse bewiesen ist:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO.CH_2.COO C_2H_5$
C	68.62	68.75 pCt.
H	6.42	6.25 »
O	24.96	25.00 »

Benzoylessigäther bildet ein farbloses Oel von angenehm an Acetessigäther erinnernden Geruch, das bei 0° noch nicht erstarrt. Rasch erhitzt, destillirt er unter geringer Zersetzung bei $265-270^\circ$. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird von Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser, oder besser mit verdünnter Schwefelsäure, zersetzt er sich nach der Gleichung:



In dem Benzoylessigäther ist, ebenso wie im Acetessigäther, ein Wasserstoffatom in der CH_2 -Gruppe durch Natrium vertretbar unter Bildung von Natriumbenzoylessigäther, der aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt, die an der Luft rasch braun werden.

Benzoylessigsäure.

Um diese Säure zu bekommen, löst man reinen Benzoylessigäther in verdünnter Natronlauge auf und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dem Abfiltriren wird die Lösung mit Eis abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Man schüttelt zunächst das Ganze mit Aether aus, destillirt den Aether ab und trocknet den Rückstand über Schwefelsäure im Vacuum. Auf diese Weise erhält man die Säure als fast farblose, harte, krystallinische Masse, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5.CO.CH_2.COOH$
	I.	II.	
C	65.48	66.06	65.85 pCt.
H	4.93	5.17	4.88 »
O	29.59	28.77	29.27 »

Benzoylessigsäure schmilzt bei 85 bis 90° unter Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll violett, genau wie Acetessigsäure.

Eine Analyse des aus dem Ammoniumsalz dargestellten Silber-salzes gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO.CH_2.COO Ag$
Ag	39.37 pCt.	39.77 pCt.

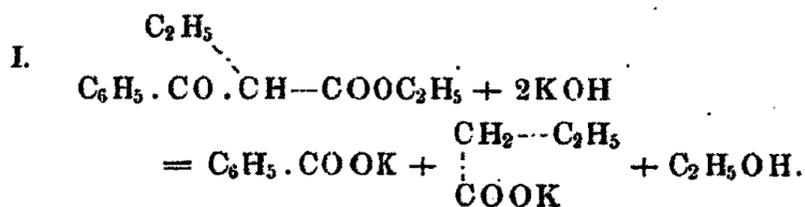
Aethylbenzoylessigsäure.

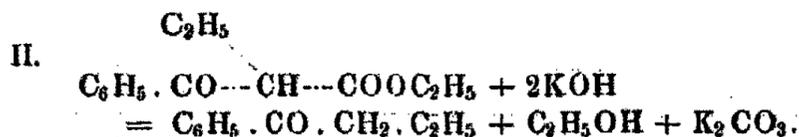
Diese Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von 1.2 g Natrium in absolutem Alkohol giebt man unter Abkühlung 10 g Benzoylessigäther hinzu und kocht das Ganze mit 10 g Jodäthyl auf dem Wasserbad so lange, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, nicht mehr alkalisch reagirt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man den Aethylbenzoylessigäther als braunes Oel, welches wegen seiner Unreinheit nicht analysirt wurde. Um die freie Säure zu bekommen, wurde das Oel einige Tage mit alkoholischem Kali stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur noch wenig getrübt wurde. Das Kaliumsalz wurde dann von unverseiftem Aether getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Aethers blieb eine feste Säure zurück, welche von beigemengtem Oel durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit wurde. Schliesslich wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die bei 60° getrockneten Krystalle gaben folgendes Resultat bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	68.60		68.75 pCt.
H	6.28		6.25 »
O	25.12		25.00 »

Die Substanz schmilzt bei etwa 112°—115° unter geringer Zersetzung, scheint aber stets mit kleinen Mengen Benzoësäure verunreinigt zu sein, wodurch übrigens die analytischen Ergebnisse wenig beeinflusst werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Entwicklung von Kohlensäure. Kocht man Aethylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so zersetzt er sich sehr leicht in zwei Richtungen, genau so wie der Acetessigäther. Je concentrirter die angewendete alkoholische Kalilösung ist, desto reichlicher findet die Bildung von Säuren statt, während bei Anwendung verdünnter Kalilauge vorwiegend Keton und Kohlensäure entstehen nach den folgenden Gleichungen:





Das nach der zweiten Gleichung entstehende Propylphenylketon ist schon von Schmidt und Fieberg (diese Berichte VI, 498) und Bureker (Bulletin de la société chimique de Paris 37, 4) beschrieben worden.

Es bildet ein bei 220°—222° siedendes Oel und gab der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
C	80.49	81.08 pCt.
H	7.97	8.10 »
O	11.54	10.82 »

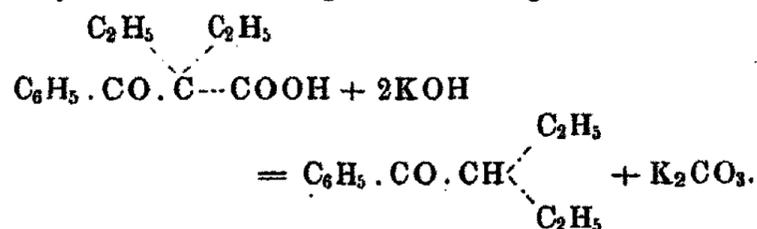
Diäthylbenzoylessigsäure.

Trägt man in Aethylbenzoylessigäther Natrium ein und behandelt die so entstehende Natriumverbindung mit Aethyljodid, so bekommt man den Aether der Diäthylbenzoylessigsäure als ein dickes, braunes Oel, dass bei der Verseifung die freie Säure giebt.

Diäthylbenzoylessigsäure bildet eine farblose, krystallinische Masse, die bei etwa 128°—130° schmilzt und sehr schwer frei von Spuren von Benzoësäure zu bekommen ist. Die Analyse gab keine genauen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdots \text{COOH} \end{array}$
C	69.66	70.90 pCt.
H	6.94	7.27 »
O	23.40	21.81 »

Bei der Verseifung mit verdünntem, alkoholischen Kali entsteht Diäthylacetophenon nach der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet ein farbloses, nach Acetophenon riechendes und bei 229°—231° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

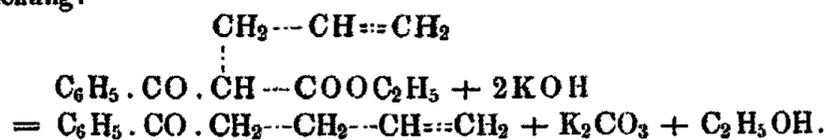
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} \swarrow C_2H_5 \\ \searrow C_2H_5 \end{smallmatrix}$
C	81.28	81.80 pCt.
H	8.90	9.09 »
O	9.82	9.09 »

Allylbenzoylessigsäure.

Diese Säuren nebst ihren Spaltungsprodukten wurde dargestellt und untersucht, weil sie mit der aus Trimethylenbromid und Benzoylessigäther (diese Berichte XVI, 1790) dargestellten Carbonsäure des Benzoyltetramethylens isomer ist und es daher interessant zu sein schien, die Verschiedenheit der beiden festzustellen. Allylbenzoylessigäther wurde in bekannter Weise durch die Einwirkung von Allyljodid auf Natriumbenzoylessigäther dargestellt und als dickes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel erhalten. Die freie Säure, durch Verseifen mit verdünntem, alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, bildet eine farblose, krystallinische Masse, die aber nicht frei von Benzoesäure erhalten werden konnte. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2-CH=CH_2 \\ \end{smallmatrix} \text{---} COOH$
C	69.57	70.58 pCt.
H	5.57	5.88 »
O	24.86	23.53 »

Sie schmilzt bei $122^\circ - 125^\circ$ und ist, mit Ausnahme von Wasser, in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali wird sie unter Kohlensäureentwicklung und Bildung des entsprechenden Ketons gespalten nach der folgenden Gleichung:



Das so entstandene Allylacetophenon bildet ein dickes, bei 235° bis 238° siedendes Oel, das bei der Analyse folgendes Resultat gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2-CH_2-CH=CH_2$
C	82.10	82.50 pCt.
H	7.58	7.50 »
O	10.32	10.00 »

Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, nimmt es zunächst 2 Atome Brom auf ohne Bromwasserstoffentwicklung. Trägt man nachher noch Brom hinein und erwärmt, so verschwindet die Farbe desselben unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines dicken Oeles, das beim Stehen langsam erstarrt.

Nitrosobenzoylessigäther.

Um diese dem Nitrosoacetessigäther entsprechende Nitrosoverbindung des Benzoylessigäthers darzustellen, wird letzterer in verdünnter Natronlauge zugleich mit salpetrigsaurem Natron gelöst, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wieder alkalisch gemacht, und diese Operation wiederholt. Der in langen Nadeln krystallisierende Körper lieferte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol folgende Zahlen bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$
C	59.44	59.62	59.73 pCt.
H	5.28	5.18	4.97 »

Nach den neuesten Arbeiten von Victor Meyer muss also dieser Körper die folgende Zusammensetzung besitzen:



Er schmilzt bei $121-122^\circ$, löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe auf und wird durch Säuren, wenn gleich angesäuert, unverändert abgeschieden.

Dagegen entsteht beim längeren Stehen mit Natronlauge ein neuer in Wasser löslicher Körper, welchem nach den folgenden Analysen, die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOH$ zukommen muss:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOH$
C	60.13	60.08	60.00 pCt.
H	4.22	4.25	4.44 »
O	35.65	35.67	35.55 »

Dieser Körper ist stickstofffrei, löst sich sehr leicht in warmem Wasser, und krystallisirt beim Abkühlen in kleinen Prismen. Er ist leicht löslich in Alkalien und wird beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Ein aus dem Ammoniumsalze durch Fällen dargestelltes Silber-salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOAg$
Ag	37.61	37.63 pCt.

Dibenzoylessigsäure.

Zunächst schien es von Interesse, die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung von Benzoylessigäther zu untersuchen, da man hoffen konnte zu einem Dibenzoylessigäther zu gelangen.

Lässt man Benzoylchlorid auf die in Aether suspendirte trockne Natriumverbindung von Benzoylessigäther einwirken, so findet augenblicklich eine Ausscheidung von Chlornatrium statt, und der gebildete

Dibenzoylessigäther bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers, als ein dunkel gefärbtes, sehr dickes Oel zurück. Zur Darstellung der Säure wird der Aether mit concentrirtem, alkoholischen Kali versetzt, einige Tage stehen gelassen und die Flüssigkeit dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Dibenzoylessigsäure in Form eines bald krystallinisch erstarrenden Oeles abscheidet.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, erhält man dieselbe rein. Die analytischen Zahlen stimmten mit der Formel der Dibenzoylessigsäure überein.

	Gefunden	Ber. f. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{COOH}$
C	71.61	71.64 pCt.
H	4.55	4.48 »
O	23.84	23.88 »

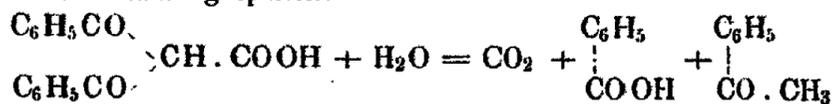
Sie bildet eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende Masse, die bei 109° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist.

Eine Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOAg}$
Ag	28.34	28.72 pCt.

Dibenzoylmethan.

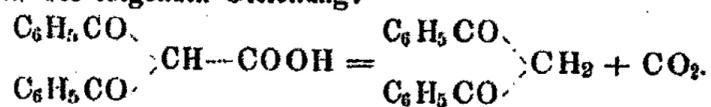
Man konnte erwarten von der Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu Dibenzoylmethan zu gelangen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Substanz indessen im Sinne folgender Gleichung hauptsächlich in Kohlensäure, Acetophenon und Benzoesäure gespalten:



und es wurde dabei nur eine kleine Menge eines in kohlensaurem Natron unlöslichen festen Körpers beobachtet. Ein besseres Resultat liefert die Behandlung der Substanz mit kochendem Wasser. Dibenzoylessigsäure wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit Wasser so lange gekocht, als eine deutliche Kohlensäureentwicklung stattfand, und die Masse nach Zusatz von verdünnter Sodalösung einige Stunden stehen gelassen. Der in kohlensaurem Natron unlöslich zurückbleibende Körper wurde von der wässerigen Lösung durch Filtriren getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Holzgeist umkrystallisirt. Aus der heissen Lösung scheidet er sich in grossen Tafeln aus, welche nach den Messungen von Prof. Haushofer zu dem rhombischen System gehören. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	80.03	80.36 pCt.
H	5.37	5.36 »
O	13.60	14.28 »

Dieser Körper ist also Dibenzoylmethan oder Benzoylacetophenon und entsteht aus Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



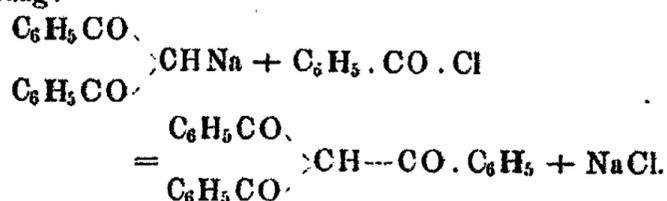
Er schmilzt bei 81° und scheint über 200° ganz unzersetzt zu destillieren. In Alkalien ist er sehr leicht löslich und wird auf Zusatz von Säuren unverändert abgeschieden.

Tribenzoylmethan.

Da im Dibenzoylmethan ein zwischen zwei Carbonylgruppen befindliches CH₂ enthalten ist, so war es nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Wasserstoffatome desselben durch Natrium vertretbar sein könnten, und dass es durch die Einwirkung von Benzoylchlorid gelingen würde, noch benzoylreichere Methane darzustellen. In dieser Absicht wurden 2 g Dibenzoylmethan mit einer Lösung von 0.2 g Natrium in absolutem Alkohol gemischt, und sobald sich alles gelöst hatte, 1.4 g Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem die sich sofort einstellende Ausscheidung von Chlornatrium aufgehört hatte, wurde viel Wasser hinzugefügt, worauf sich ein fester krystallinischer Niederschlag abschied, welcher schliesslich aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel des Tribenzoylmethans übereinstimmten:

	Gefunden	Ber. für (C ₆ H ₅ CO) ₃ CH
C	80.28	80.49 pCt.
H	5.19	4.87 »
O	14.53	14.63 »

Dieser Körper entsteht also aus Dibenzoylmethan nach der folgenden Gleichung:



Er schmilzt bei 224—225° und sublimiert ohne merkliche Zersetzung. Aus Alkohol krystallisiert er in kleinen Nadeln. In verdünntem, alkoholischem Kali ist er sehr leicht löslich und wird durch Wasser nicht abgeschieden, wohl aber durch Säuren in Form eines flockigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlages.

In einem der nächsten Hefte dieser Berichte hoffen wir weiter über die Benzoylessigsäure berichten zu können.

397. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In dem letzten Heft dieser Berichte (Seite 1787) publicirte ich eine kurze Abhandlung über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Malonsäureäther, und erwähnte am Schluss derselben, dass ich mit ähnlichen Ringschliessungen, unter anderen mittelst Aethylenbromids beschäftigt sei. Ich werde jetzt kurz die Resultate angeben, die ich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther erhalten habe.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther.

5 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und 26 g Acetessigäther unter Abkühlung langsam zugegeben. Hierauf wurde das Ganze mit 38 g Aethylenbromid versetzt und auf einem Wasserbad 8 Stunden gekocht. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde sofort mit noch einmal 5 g Natrium (in Alkohol gelöst) versetzt, und 10—12 Stunden auf einem Wasserbad erhitzt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktionirt.

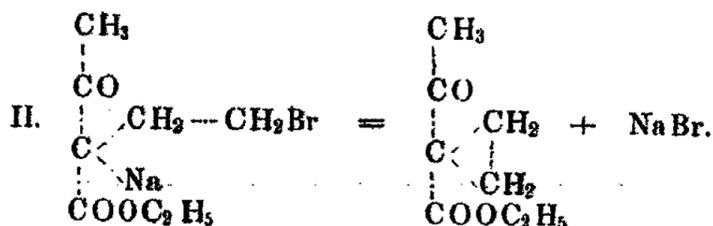
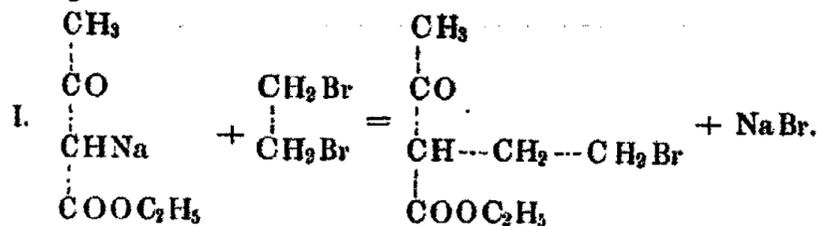
Schliesslich bekam man ein Oel, welches constant bei 197—200° übergang und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Acetyltrimethylens übereinstimmen.

	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für CH ₂ —CH ₂
				CH ₃ —CO—C—COOC ₂ H ₅
C	61.02	61.16	61.12	61.54 pCt.
H	8.10	7.99	8.05	7.69 „
O	30.88	30.85	30.83	30.76 „

Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gab:

	Gefunden	Berechnet für CH ₂ —CH ₂
		CH ₃ —CO—C—COOC ₂ H ₅
D	4.94	5.39

Dieser Aether entsteht also unzweifelhaft nach den folgenden Gleichungen:



Er bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch, das, wie schon erwähnt, bei etwa 193—195° siedet.

Die Ausbeute ist in diesem Fall viel schlechter wie bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther. Es bilden sich namentlich viele hoch siedende Körper, die wahrscheinlich Produkte der Einwirkung von 2 Molekülen Aethylenbromid auf ein Molekül Acetessigäther sind.

Um die dem Aether entsprechende Säure zu bekommen, wurde der reine Aether mehrere Tage mit ziemlich concentrirtem alkoholischem Kali stehen gelassen.

Hierauf wurde das Produkt mit Wasser verdünnt, etwas unveränderter Aether durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit wurde dann von Neuem mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine fast farblose ölförmige Säure zurück, welche behufs Entfernung von Aether und etwas Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure 8 Tage stehen gelassen wurde.

Die Analyse dieser rohen Säure gab Zahlen, welche ziemlich gut mit der Formel der Carbonsäure des Acetyltrimethylens übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$
		$\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \overset{\text{C}}{\text{C}} \cdots \text{COOH}$
C	56.68	56.25 pCt.
H	6.67	6.25 >
O	36.65	37.50 >

Diese Säure bildet ein sehr dickes Oel, welches nicht fest erhalten werden konnte. Im Reagenzglas für sich, oder mit verdünnter

Schwefelsäure erhitzt, giebt sie reichlich Kohlensäure ab, unter Bildung von Oelen, die dem Geruch nach lebhaft an Acetyltetramethylen erinnern, allein die Zersetzung erwies sich später als durchaus nicht so einfach, wie bei der Carbonsäure des Acetyltetramethylens, wobei, obschon hauptsächlich hochsiedende Oele entstehen, jedoch immerhin eine beträchtliche Quantität Acetyltetramethylen erhalten wurde. In der nächsten Zeit hoffe ich über die Zersetzungsprodukte der Carbonsäure des Acetyltrimethylens berichten zu können.

Um sicher zu sein, dass diese Säure wirklich vorlag, wurde sie in Ammoniak gelöst, und bis zur Krystallisation über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen. Dann wurde das Ammoniaksalz in Wasser gelöst und das Silbersalz durch Füllen mit Silbernitrat dargestellt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisirt beim Eindunsten in Warzen, die für diese Säure sehr charakteristisch sind. Die Analyse gab:

Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_3\text{---CH}_2$
		$\text{CH}_3\text{---CO---C---COOAg}$
C	30.92	30.64 pCt.
H	3.26	2.98 »
Ag	45.41	45.95 »
O	20.41	20.42 »

Zwei Silberbestimmungen gaben:

I.	II.
46.01	45.60 pCt.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther.

Um Verbindungen des Benzoyltrimethylens zu bekommen, wurde die Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther studirt. Zu diesem Zweck wurden 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung 20 g reinen Benzoylessigäthers zugegeben. Das Ganze wurde mit 20 g Aethylenbromid versetzt und in einer Selterswasserflasche 6 Stunden auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde dann von dem abgeschiedenen Bromnatrium filtrirt, der Alkohol abdestillirt und nach der Abkühlung eine Lösung von wieder 2.5 g Natrium in wenig Alkohol zugegeben. Nach dem Erhitzen auf 100° während 8—10 Stunden reagirte das Gemisch fast neutral. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und das abgeschiedene gelbe Oel mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb das Produkt der Reaktion als sehr dickes Oel zurück, welches beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht erstarrte. Da der Aether nicht rein erhalten werden konnte, wurde derselbe durch Stehenlassen mit

Kali gleich in die Säure umgewandelt. Das Produkt wurde dann in Wasser gelöst, etwas unverseifter Aether durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene halb feste Säure wurde dann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung eingedampft. Es blieb eine braungefärbte krystallinische Masse zurück, die aber nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller fast farblos erhalten wurde.

Die so gereinigte Säure krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim langsamen Verdunsten in grossen sehr schönen Krystallen, die nach den Messungen von Professor Haushofer zu dem monoklinen System gehören; die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{CH}_2\text{---CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C---COOH}$
C	69.19	69.77	69.47 pCt.
H	5.28	5.43	5.27 »
O	25.53	24.80	25.26 »

Es war also die Carbonsäure des Benzoyltrimethylens. Sie schmilzt bei 148—149° unter Kohlensäureentwicklung. In Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, und krystallisirt am besten aus der Lösung in Aether beim langsamen Verdunsten. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen und daraus durch Säuren als glänzend krystallinische Masse unverändert abgeschieden. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als weissen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{CH}_2\text{---CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C---COOAg}$
C	44.26	44.44 pCt.
H	3.20	3.04 »
Ag	36.36	36.36 »
O	16.23	16.16 »

Um den Aether dieser Säure rein zu erhalten, wurde das Silbersalz zunächst mit einem Ueberschuss von Jodäthyl erwärmt, von dem abgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt und fraktionirt. Derselbe siedet so gut wie unzersetzt bei 280—283° und bildet ein fast farbloses Oel, von schwachem Geruch, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Benzoyltrimethylens übereinstimmte.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$
			$\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CO} \dots \text{C} \dots \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	71.04	71.63	71.56 pCt.
H	6.48	6.47	6.42 »
O	22.48	21.90	22.02 »

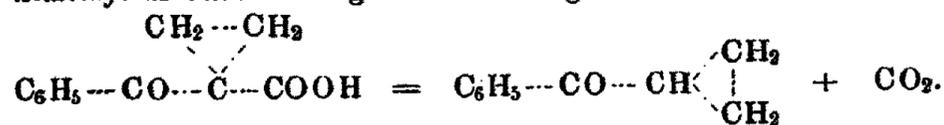
Um die Spaltungsprodukte zu untersuchen, wurde die Säure (9 g) in einem Oelbad auf 200° erhitzt, so lange sich noch Kohlensäure entwickelte, und dann das zurückbleibende Oel fraktioniert. Zwischen 235—242° destillierten 6.1 g über als ein farbloses Oel von angenehmem an Benzoyltetramethylen erinnerndem Geruch. Nach oft wiederholtem Fraktionieren siedete weitaus die Hauptmenge constant bei 239—239.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen, die mit der Formel des Benzoyltrimethylens übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CO} \dots \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix}$
C	82.05	81.90	81.82	82.19 pCt.
H	7.15	7.39	7.05	6.85 »
O	10.80	10.71	11.13	10.96 »

Zwei Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gaben:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CO} \dots \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix}$
D	5.34	5.21	5.04.

Benzoyltrimethylen entsteht aus der Carbonsäure des Benzoyltrimethylens nach der folgenden Gleichung:



Nach dieser Gleichung sollte aus 9 g Säure 6.9 g Benzoyltrimethylen entstehen, und in der That bekam man, wie oben erwähnt, 6.1 g, so dass die Zersetzung als quantitativ angesehen werden kann.

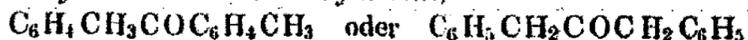
In kurzer Zeit hoffe ich sowohl über diese Körper, wie auch über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther weiter berichten zu können.

Zu gleicher Zeit bin ich damit beschäftigt, mittelst Dichlorhydrin, Propylenbromid u. s. w. ähnliche Ringschliessungen zu bewerkstelligen.

308. H. Schwarz: Ueber das sogenannte Pyrocressol.
Richtigstellung der Formeln.

(Eingegangen am 9. August.)

In meinem Aufsätze über eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung (siehe diese Berichte XVI, 1056) erwähnte ich, dass die mit den von mir dargestellten Pyrocressolen angestellten Dampfdichtebestimmungen keineswegs der von mir angenommenen Formel $C_{28}H_{26}O_2$ entsprechen, eine Formel, deren Interpretation auch auf einen sehr complicirten Aufbau des Moleküls hinwies. Die Dampfdichte ergab vielmehr die Formel $C_{15}H_{14}O$, die sich als die eines Ditolylketons oder Dibenzylketons,



schreiben liesse.

Ich suchte nun zuerst nach dem Grunde, welcher bei den Elementaranalysen fast immer einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt veranlasst haben könnte, und fand ihn schliesslich in der Anwendung des Bajonetverbrennungsrohres. Hier war, wie es schien, trotz einer langen vorgelegten Schicht gekörnten Kupferoxyds, die stark erhitzt wurde, möglicher Weise etwas Kohlenoxyd mit fortgegangen; ein Kohlenstoffrest konnte bei dem langdauernden nachträglichen Durchleiten von Sauerstoff und Luft nicht zurückbleiben. Die Verbrennungen wurden nunmehr im beiderseits offenen Rohre, mit langsamem Sauerstoffstrom von Anfang an, durchgeführt und gaben sofort Resultate, welche sich der angenommenen Formel sehr gut anpassten. Nachdem nochmals das α -Pyrocressol durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzol, das γ -Pyrocressol durch Destillation und Umkrystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt waren, wurden folgende Zahlen erhalten:

α -Pyrocressol, im Schiffchen vorsichtig geschmolzen, Erstarungspunkt 195° .

- I. Substanz 0.303, H_2O 0.1825, CO_2 0.952 g.
- II. Substanz 0.2565, H_2O 0.158, CO_2 0.8045 g.
- III. γ -Pyrocressol, im Schiffchen geschmolzen, E.-P. 104° .
Substanz 0.246, H_2O 0.148, CO_2 0.773 g.
- IV. β -Pyrocressol, im Schiffchen geschmolzen, E.-P. 128° .
Substanz 0.2885, H_2O 0.182, CO_2 0.9065 g.

	I.	II.	III.	IV.
	α		γ	β
C	85.68	85.53	85.69	85.69 pCt.
H	6.69	6.84	6.68	7.00 »
O	7.63	7.63	7.63	7.41 »

Die Formel $C_{15}H_{14}O$ verlangt:

C_{15}	180	85.71 pCt.
H_{14}	14	6.66 »
O	16	7.63 »
	<hr/>	
	210.	

Es stimmen daher diese Analysen in allen durch Schmelzpunkt und Krystallisation verschiedenen Isomeren mit der neuen Formel gut überein.

Ein Gleiches stellt sich bei dem durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen α -Pyrocressoloxyd heraus. Da sich dieses vorzugsweise leicht durch Umkrystallisation aus kochendem Alkohol reinigen lässt, wurde es zur erneuten Analyse gewählt.

Substanz 0.2755, H_2O 0.1335, CO_2 0.811 g.

Gefunden		Berechnet		
C	80.28	C_{15}	180	80.35 pCt.
H	5.38	H_{12}	12	5.35 »
O	14.34	O_2	32	14.30 »
			<hr/>	
			225.	

Aus sehr reinem α -Pyrocressoloxyd wurde durch Lösen in warmer NO_3H , Zusatz von SO_4H_2 und Kochen das möglichst vollkommen nitrirte Produkt erzeugt und dieses zur Reinigung nach dem Auswaschen und Trocknen in Nitrobenzol heiss gelöst. Es krystallisirte dann in feinen gelblichen Nadeln heraus, die mit Eisessig abgewaschen wurden. Nachdem dieser noch durch starken Alkohol verdrängt war, wurde im Exsiccator und bei $100^\circ C.$ getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

Es entsteht dadurch ein Tetranitroprodukt, $C_{15}H_8(4NO_2)O_2$, wie folgende Analyse zeigt.

Substanz 0.2255 g, nach Dumas mit meinem Apparat verbrannt, gaben 30 ccm Stickstoff, Bar. 731.9 mm und $25^\circ C. = 25.278$ ccm normal = 0.03169 g Stickstoff.

Substanz 0.172 g, mit feinem Kupferoxyd gemischt, mit vorgelegtem gekörnten Kupferoxyd und Kupferdrahtnetz ergaben 0.032 g Wasser und 0.2815 g Kohlensäure.

Gefunden		Berechnet für Tetranitropyrocressoloxyd, $C_{15}H_8N_4O_{10}$		
C	44.62	C_{15}	180	44.55 pCt.
H	2.06	H_8	8	1.98 »
N	14.05	N_4	56	13.86 »
O	39.27	O_{10}	160	39.61 »
			<hr/>	
			404	100.00 pCt.

Das Bromprodukt des α -Pyrocressols endlich wurde durch Lösen von reinem α -Pyrocressol in kochendem Eisessig, Zusatz von Bromüberschuss ebenfalls in Eisessiglösung, Abfiltrieren, Abwaschen mit Alkohol (der das gelbe Parabromid zersetzt), Trocknen und mehrfaches Umkrystallisieren aus kochendem Benzol in ziemlich derben, weissen, langen Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 215° , sein E.-P. liegt bei 209° .

Die Brombestimmung wurde nach der von mir im betreffenden Artikel angegebenen Methode durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit Platinasbest und vorgelegtem Schiffchen mit reiner Soda ausgeführt.

Je weiter die Reinigung getrieben, desto mehr stieg der Bromgehalt und fiel der Kohlenstoffgehalt; es scheint sich neben einer Bibrom- auch eine Monobromverbindung zu bilden, die aber viel löslicher in Benzol ist und daher bei wiederholter Reinigung sich eliminieren lässt. Die Verbrennung wurde im Gemisch mit PbCrO_4 vorgenommen.

- I. Substanz 0.269 g, 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ n $\text{AgNO}_3 = 0.1056$ Br
 Substanz 0.2795 g, H_2O 0.1025, CO_2 0.5215 g
 = 39.26 pCt. Br, 50.88 pCt. C, 4.07 pCt. H.
- II. Durch erneute Umkrystallisation aus Benzol gereinigte Substanz 0.2645 g, brauchte 14.1 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{AgNO}_3 = 0.1128$ g Br
 Substanz 0.2907 g, H_2O 0.095, CO_2 0.527 g
 = 42.65 pCt. Br., 49.43 pCt. C, 3.63 pCt. H.
- III. Eine neue Darstellung und mehrfache Reinigung ergab endlich eine Substanz von der 0.2275 g, H_2O 0.070, CO_2 0.407 g gaben und 0.1715 g 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 erforderten = 0.0736 g Br.

	Gefunden			Berechnet für Bibrompyrocressol		
	I.	II.	III.			
C	50.88	49.43	48.78	C_{15}	180	48.91 pCt.
H	4.07	3.63	3.42	H_{12}	12	3.26 „
Br	39.26	42.65	42.91	Br_2	160	43.48 „
O	5.79	4.29	4.89	O	16	4.35 „
						368.

Man sieht, dass die Substanz, je reiner sie wird, sich um so mehr in den Zahlenresultaten der rationellen Formel nähert.

Sowohl das Nitroprodukt als auch das Bromprodukt waren der Dampfdichtebestimmung nicht zugänglich, da ersteres verzichtete, das letztere bei der Destillation Kohle hinterliess.

Dagegen ergaben α - und γ -Pyrocressol und die entsprechenden Oxyde sehr gut übereinstimmende Dampfdichten, besonders dann, als ich ein möglichst weites Verbrennungsrohr wählte, das durch einen

doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen werden konnte. Durch die eine Bohrung ging ein enges Gasleitungsrohr bis zum verschlossenen Ende des Verbrennungsrohres. Durch die andere Bohrung das kurze Rohr, welches zum Gasmessapparate führte. Durch längeres Durchleiten von trockenem Wasserstoff wurde alle Luft entfernt. Das Schiffchen mit der Substanz war schon vorher eingebracht und der Stopfen fest aufgesetzt. War das Rohr gleichmässig im Luftbade erhitzt, so wurde der Wasserstoff durch Schraubenquetschhahn abgesperrt, der Kautschukschlauch zum Gasmessapparate aufgeschoben und der Ofen aufgerichtet. Die Substanz zeigte sich dann nach dem Erkalten vollkommen unverändert. Die Resultate waren folgende:

α -Pyrocressol (V. Meyer's Apparat Stickstofffüllung, L. Meyer's Luftofen)

S = 0.148 g $t = 19^{\circ}$ C. B—w = 717.2 mm Vol. = 17.64 ccm
D = 106.2.

S = 0.137 g $t = 17^{\circ}$ C. B—w = 724.0 mm Vol. = 15.96 ccm
D = 106.8.

α -Pyrocressol, mein Apparat im Wasserstoffstrom

S = 0.1505 g $t = 22^{\circ}$ C. B—w = 711.6 mm Vol. = 18.6 ccm
D = 104.2.

γ -Pyrocressol, ebenso bestimmt

S = 0.105 g $t = 23^{\circ}$ C. B—w = 711.2 mm Vol. = 13 ccm
D = 104.5.

Dieselbe Substanz

S = 0.139 g $t = 20^{\circ}$ C. B—w = 723.3 mm Vol. = 16.5 ccm
D = 106.5.

Dieselbe Substanz

S = 0.146 g $t = 20^{\circ}$ C. B—w = 722.2 mm Vol. = 17.5 ccm
D = 105.0.

α -Pyrocressoloxyd, destillirt

S = 0.1915 g $t = 19^{\circ}$ C. B—w = 701.4 mm Vol. = 22 ccm
D = 112.6.

Dieselbe Substanz

S = 0.201 g $t = 23^{\circ}$ C. B—w = 692.3 mm Vol. = 23.5 ccm
D = 113.1.

Nochmals gereinigtes α -Pyrocressoloxyd

S = 0.1115 g $t = 23^{\circ}$ C. B—w = 711.2 mm Vol. = 13 ccm
D = 111.2.

γ -Pyrocressoloxyd, aus Alkohol krystallisirt und destillirt

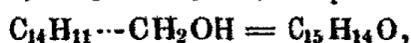
S = 0.177 g $t = 21^{\circ}$ C. B—w = 705.4 mm Vol. = 20.5 ccm
D = 110.6.

Man sieht, wie gut diese Dampfdichten mit dem halben Molekulargewicht des Pyrocressols (105) und des Pyrocressoloxides (112) übereinstimmen.

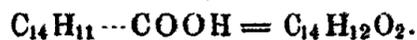
Von weiteren Versuchen will ich noch erwähnen, dass es nicht gelang, dem Pyrocressol durch Behandlung mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° C. seinen Sauerstoff zu entziehen, resp. ihn durch Wasserstoff zu ersetzen. Wäre aus $C_{15}H_{14}O + 4H$, $C_{15}H_{18} + H_2O$ entstanden, so hätte man dann vielleicht das bekannte Dimethyldiphenylmethan erhalten. Das α -Pyrocressoloxyd ergab in gleicher Weise behandelt zurückgebildetes α -Pyrocressol, das durch die glänzenden Blättchen, die leichte Sublimation, den Erstarrungspunkt und die Analyse verificirt wurde, die freilich wegen nicht vollendeter Reduktion nur 89.51 pCt. Kohlenstoff und 6.90 pCt. Wasserstoff ergab.

Als Pyrocressoloxyd (α - und γ -) in Toluol gelöst und mit blankem Natrium zum Sieden erhitzt wurde, überzog sich das Metall mit einer prachtvollen dunkelblauen Schicht, die vom Pyrocressoloxyd herrühren musste, da ein Controlversuch mit Toluol allein dieses Resultat nicht ergab.

Wenn auch die Formel $C_{15}H_{14}O$ mit der des Ditolyl- oder Dibenzylketons übereinstimmt, so ist dies doch nicht genügend, da die Eigenschaften, wenigstens der bisher von Fischer und Weiler (diese Berichte VII, 1183), E. Hepp (diese Berichte VII, 1439) u. A. beschriebenen Verbindungen mit denen der Pyrocressole nicht übereinstimmen. Wäre nur irgend eine Einwirkung von Alkalien auf das Pyrocressol oder das Pyrocressoloxyd zu erkennen, so könnte man das Vorhandensein der Hydroxylgruppe annehmen, es also als einen Alkohol des Pyrocressoloxids als die correspondirende Säure ansehen. Dem Aethyl-Alkohol, $CH_3 \dots CH_2OH$, entspräche



der Essigsäure, CH_3COOH , entspräche



Es fehlen die passenden Parallelen zu den Brom- und Nitroprodukten.

Unter diesen Umständen halte ich es für das Sicherste, die Namen Pyrocressol u. s. w. beizubehalten, natürlich mit Aenderung der Formeln und der Namen bei dem Bibrompyrocressol, $C_{15}H_{12}Br_2O$, und Tetranitropyrocressoloxyd, $C_{15}H_9(NO_2)_4O_2$.

399. E. Baumann: Zur Kenntniss des aktiven Sauerstoffs.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es existirt eine grosse Anzahl zum Theil längst bekannter Beobachtungen, dass Substanzen, welche für sich allein vom gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert werden, der Oxydation unterliegen, wenn andere Stoffe zugegen sind, welche sich direkt mit dem Sauerstoff der Luft verbinden. Hoppe-Seyler hat vor mehreren Jahren gezeigt, dass auch der Wasserstoff (*in statu nascendi*) im Stande ist, den Sauerstoff in der Weise zu erregen, dass er die kräftigsten Oxydationen ausführt. Hoppe-Seyler erklärte diesen Vorgang, im Einklange mit der über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd herrschenden Ansicht, durch die Annahme, dass der Wasserstoff, indem er sich aus dem Molekül O_2 ein Atom O aneignet, das andere in Freiheit setzt, d. h. nascirenden Sauerstoff erzeugt, welcher jene kräftigen Oxydationen bewirkt. Sind keine oxydablen Substanzen vorhanden, beziehungsweise in innigster Berührung mit den freiwerdenden Sauerstoffatomen, so bildet der aktive Sauerstoff mit Wasser oder indifferentem Sauerstoff: Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon. Diese Annahme erklärt u. A. auch das gleichzeitige Auftreten von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure u. s. w. bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor an der Luft. Da Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sehr kräftige Oxydationsmittel sind, so musste es von Interesse sein, Substanzen kennen zu lernen, welche von diesen Stoffen nicht, dagegen vom aktiven Sauerstoff oxydirt werden; denn mit Hilfe solcher Substanzen kann der aktive Sauerstoff gleichsam direkt nachgewiesen werden. Dahin zielende Versuche habe ich vor einiger Zeit beschrieben¹⁾ und dabei gezeigt, dass Kohlenoxyd mit feuchtem Phosphor und Luft in Berührung zu Kohlensäure oxydirt wird, während eine Oxydation des Kohlenoxyds nicht stattfindet, wenn man das Kohlenoxyd mit der über feuchten Phosphor geleiteten Luft in einem zweiten Gefässe, welches keinen Phosphor enthält, zusammentreten lässt; ein weiterer Versuch hatte ergeben, dass das Kohlenoxyd auch in Berührung mit Palladiumwasserstoff, gemäss den von Hoppe-Seyler beschriebenen Oxydationswirkungen des letzteren, zu Kohlensäure oxydirt wird.

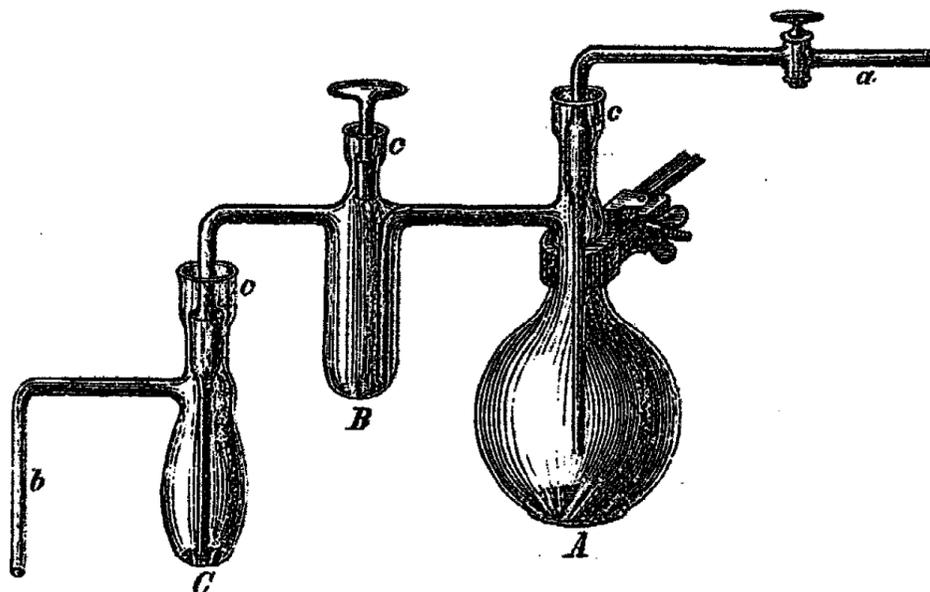
Aus einer Mittheilung von Remsen und Keiser²⁾ habe ich erst kürzlich ersehen, dass vor mir schon Leeds³⁾ die Beobachtung mitgetheilt hat, dass das Kohlenoxyd in Berührung mit feuchtem Phos-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 244 ff.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 1883, 454.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1, 232.

phor und Luft oxydirt wird. Remsen und Keiser kommen aber selbst bei der Wiederholung des Versuches zu dem ganz entgegengesetzten Resultate; sie konnten unter diesen Umständen keine Oxydation des Kohlenoxyds wahrnehmen. Die genannten Autoren beschreiben die Anordnung ihres Versuches eingehend, bei welchem die Berührung des Ozons mit Korken und Verbindungsschläuchen so gut wie ausgeschlossen war; sie halten es für möglich, dass das von mir erzielte Resultat vielleicht auf eine Einwirkung des Ozons auf Kork und Verbindungsschläuche entstanden sein könne, obschon ich durch Controlversuche mich vor Täuschungen zu bewahren gesucht hatte. Unter diesen Umständen erschien es mir geboten, den genannten Versuch zu wiederholen, und zwar unter Bedingungen, welche jeden Zweifel über eine anderweitige Abstammung der Kohlensäure von vornherein und in evidentester Weise ausschliessen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke eines von Hrn. C. Geissler hier nach meinen Angaben gefertigten Apparates, der nur aus Glas besteht und dessen einzelne Theile durch weiche Glasschliffe vollkommen dicht unter Ausschluss von Fett u. s. w. verbunden werden können. Die Zusammensetzung des Apparates ist aus der beifolgenden Abbildung ersichtlich.



Der Kolben *A* von ca. 1 L Inhalt dient zur Aufnahme des Phosphors in Stangen (ca. 20 g) der von Wasser halb bedeckt ist. Die Waschflasche *B*, welche etwa 10 ccm reines Wasser enthält, ist dazu bestimmt, den grössten Theil von mitgerissener Phosphorsäure und phosphoriger Säure u. s. w. zurückzuhalten, *C* dient zur Aufnahme des Barytwassers. Die gebogene Röhre *b* ist für gewöhnlich mit Wasser

abgesperrt und dient ausserdem zur Ueberleitung der Kohlensäure, welche aus einem in *C* entstandenen Niederschlage nach Zusatz von Salzsäure entbunden wird, in ein zweites Gefäss mit Barytwasser. Die Zuleitung der Gase erfolgt durch die Röhre *a*, nachdem dieselben zuvor eine Reihe von Waschflaschen, welche Kalilauge resp. Barytwasser enthalten, passirt haben. Ueber den Schlifften, durch welche die einzelnen Gefässe verschlossen oder mit einander verbunden werden, befinden sich 2 cm hohe Tüllen, an welche bei den ersten Versuchen Quecksilber oder Wasser zur Sicherung eines hermetischen Verschlusses eingefüllt wurde; bei den späteren Versuchen unterblieb diese Vorsichtsmaassregel, nachdem sie sich als völlig überflüssig herausgestellt hatte. Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem in den Kolben *A* Phosphor und Wasser und in *B* das Waschwasser eingefüllt ist, wird zunächst einige Stunden lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat hindurchgeleitet; alsdann wird in *C* klares Barytwasser gebracht und zur Controle das Durchleiten kohlensäurefreier Luft viele Stunden lang fortgesetzt. Hält man den Luftstrom so, dass durch *C* in der Secunde nicht mehr als zwei bis drei Blasen hindurchtreten, so entsteht in *C* auch nach mehreren Tagen nicht mehr als eine ganz leichte Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryt. Die in *C* in das Barytwasser eintauchende Röhre, deren lichter Durchmesser 4 mm beträgt, ist nach dieser Zeit inwendig frei von jeder Abscheidung. Es wurden nun Quantitäten von je 100 ccm Kohlenoxyd nach je 2 Stunden durch eine Hempel'sche Burette der zugeleiteten Luft beigemischt, deren Geschwindigkeit stets gleich blieb. Nach den ersten zwei Stunden zeigte sich schon eine deutliche Trübung in *C*, die von da ab stetig zunahm; da der Niederschlag hauptsächlich im Innern der Zuleitungsröhre in *C* abgeschieden wurde, wurde letztere nach weiteren 10 Stunden verstopft, so dass der Versuch abgebrochen werden musste. Der Beweis, dass der Niederschlag wesentlich aus Baryumcarbonat bestand, wurde dadurch geführt, dass in *C* nach vorsichtigem Oeffnen des Verschlusses Salzsäure nachgegossen wurde, wobei der Niederschlag unter starker Gasentwicklung sich löste; das entwickelte Gas wurde durch *b* in ein Gefäss mit Barytwasser durch einen Luftstrom übergeführt und erzeugte dort einen ungefähr ebenso reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryum, als zuvor in *C* sich abgeschieden hatte. Derselbe Versuch wurde des öfteren wiederholt und ergab stets ein gleiches Resultat; in zwei Fällen wurde auch die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt. In einem Falle waren, nachdem 700 ccm Kohlenoxyd in starker Verdünnung mit Luft den Apparat innerhalb 15 Stunden passirt hatte, 36.6 mg Kohlensäure gebildet worden. Es waren somit 23.3 mg Kohlenoxyd oder 2.6 pCt. der Gesammtmenge des Kohlenoxyds zur Oxydation gelangt. Bei einem zweiten Versuche

wurden innerhalb 12 Stunden 30 L Luft, welche 2.45 L Kohlenoxyd enthielten, durchgeleitet; dabei waren 64.6 mg Kohlensäure gebildet worden, was der Oxydation von 41 mg Kohlenoxyd oder 1.3 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds entspricht. Die Temperatur schwankte bei allen mitgetheilten Versuchen zwischen 20 und 26°.

Es kann nach dem Mitgetheilten nicht mehr zweifelhaft sein, dass Kohlenoxyd bei Gegenwart von Luft und feuchtem Phosphor oxydirt wird, und es treten meine Beobachtungen mit den Versuchen von Remsen und Keiser in einen sehr scharfen Gegensatz. Die Ursache der negativen Resultate von Remsen und Keiser aufzufinden, habe ich mich bislang vergeblich bemüht, andererseits aber vermag ich nicht zu erkennen, dass in den von mir beschriebenen Versuchen irgend wo die Möglichkeit einer Täuschung vorläge.

Hoppe-Seyler hat, wie früher ausgeführt wurde, die Oxydationswirkungen des Palladiumwasserstoffs bei Luftzutritt durch die Bildung von aktivem Sauerstoff erklärt und mit denselben die analogen Oxydationserscheinungen in den Organismen verglichen.

Gegen diese Betrachtungsweise ist neuerdings in einer Anzahl von Abhandlungen Traube aufgetreten, welcher aus eigenen und einigen älteren Beobachtungen über das Auftreten des Wasserstoffsperoxyds schliesst, dass der letztere nicht durch eine Oxydation des Wassers mit aktivem Sauerstoff, sondern durch eine Verbindung von nascirendem Wasserstoff mit dem gewöhnlichen Sauerstoff gebildet werde, und dass die von Hoppe-Seyler beobachteten Oxydationen lediglich als eine Wirkung des Wasserstoffsperoxyds resp. des Wasserstoffsperoxyds und Palladiums zu betrachten seien. Traube fand, dass Palladium und Wasserstoffsperoxyd allein im Stande sind, das Kohlenoxyd zu oxydiren. Da nun aus Palladiumwasserstoff beim Schütteln mit Luft und Wasser, wie Traube angiebt, »reichlich« Wasserstoffsperoxyd gebildet wird, so stehen der Erklärung der Oxydation des Kohlenoxyds, welche Traube giebt, principielle Bedenken nicht im Wege. Da indessen Traube aus seinen Beobachtungen weitgehende Schlüsse zieht, so schien es mir angezeigt, einige Experimente über die denselben zu Grunde gelegten Voraussetzungen anzustellen.

Auf die Möglichkeit der Entstehung von Wasserstoffsperoxyd bei der Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Luft und Wasser hat meines Wissens Hoppe-Seyler¹⁾ zuerst hingewiesen. Ich habe es daher als keine neue Beobachtung betrachtet, als ich das Wasserstoffsperoxyd in Wasser fand, welches mit Palladiumwasserstoff an der Luft gestanden hatte²⁾. Fast gleichzeitig theilte Leeds³⁾ mit,

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 25.

²⁾ Ebend. 5, 248.

³⁾ Diese Berichte XIV, 976.

dass Wasserstoffsperoxyd unter den genannten Umständen gebildet werde. Später fand Traube, dass beim Schütteln von Palladiumwasserstoff mit viel Luft und Wasser reichliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd entstehen.

Da bei der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure in dem von mir beschriebenen Versuche die Bedingungen wesentlich andere waren — es wurde nur feuchte Luft und Kohlenoxyd über trockenen Palladiumwasserstoff geleitet — so war es von Interesse zu prüfen, ob und in welchen Mengen Wasserstoffsperoxyd unter diesen Umständen gebildet wird. Der Versuch lehrte indessen, dass nachweisbare Mengen von Wasserstoffsperoxyd hierbei nicht auftreten. Leitet man Stunden und Tage lang feuchte Luft über Palladiumwasserstoff und spült nach Beendigung des Ueberleitens das Palladiumblech sammt dem in der Röhre verdichteten Wassertropfen mit wenig Wasser in ein zweites Gefäss, so lässt sich in diesem Wasser kein Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Auch vorgelegtes Wasser, welches die über Palladiumwasserstoff geleitete Luft passiren musste, enthielt keine nachweisbare Mengen von Wasserstoffsperoxyd. Die Oxydation des Kohlenoxyds erfolgt also hier unter Umständen, wo das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsperoxyd nicht wahrgenommen werden kann und die Erklärung beider Erscheinungen begegnet keinerlei Schwierigkeit, wenn man mit Hoppe-Seyler annimmt, dass der aktive Sauerstoff es ist, welcher sowohl die Oxydation des Wassers als auch die des Kohlenoxyds unter günstigen Umständen bewirkt. Ob man dabei das Wasserstoffsperoxyd als oxydirtes Wasser oder als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs auffasst, scheint mir auf dasselbe hinauszukommen.

Die von Traube angegebene Oxydation des Kohlenoxyds bei der Einwirkung von Palladium auf Wasserstoffsperoxyd habe auch ich regelmässig beobachtet, wenn die Lösungen von Wasserstoffsperoxyd nicht allzu verdünnt angewendet wurden. Werden 100 ccm Wasser, welche 20 bis 30 mg Wasserstoffsperoxyd enthalten, mit Palladiumblech und kohlenoxydhaltiger Luft in Berührung gebracht, so sind nach längerer Zeit Spuren einer Kohlensäurebildung wahrnehmbar. Bei noch stärkerer Verdünnung des Wasserstoffsperoxyds wird die Oxydation des Kohlenoxyds nicht mehr deutlich, obwohl solche Lösungen noch immer weit mehr Wasserstoffsperoxyd als das mit Palladiumwasserstoff geschüttelte Wasser enthalten, wie man sich durch eine vergleichende Reaktion überzeugen kann.

Während man somit durch die geschilderten Versuche noch zwischen der Wirkung des Wasserstoffsperoxyds und des aktiven Sauerstoffs Unterschiede nachweisen kann, ist dies bei vielen anderen Reaktionen nicht mehr möglich, namentlich lässt sich das Auftreten des aktiven Sauerstoffs bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds

durch Palladium mit Hilfe einer Indigolösung nicht nachweisen, und zwar deshalb, weil aus sehr verdünnten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd durch Palladium, wie schon gezeigt wurde, aktiver Sauerstoff nicht entbunden wird; in concentrirteren Lösungen von Wasserstoffsperoxyd findet in kurzer Zeit eine Einwirkung in beiden Fällen statt, so dass ein bemerkbarer Unterschied auch hier nicht eintritt. Bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Palladium ist das Auftreten von Ozon bisher nicht beobachtet worden. Letzteres tritt aber auf, wenn Wasserstoffsperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird¹⁾, daneben so reichlich aktiver Sauerstoff, dass das Kohlenoxyd weit kräftiger oxydirt wird als bei allen früheren Versuchen. Die Oxydation des Kohlenoxyds wird hier nicht etwa durch das durch die Schwefelsäure zunächst concentrirte Wasserstoffsperoxyd bewirkt, sondern durch den entwickelten Sauerstoff denn die Oxydation des Kohlenoxyds ist nicht alsbald nach der Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd am ausgiebigsten, sondern erst dann, wenn nach dem Erkalten der Mischung eine langsame und allmähliche Entwicklung des Sauerstoffs eingetreten ist.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass gegen die Betrachtungsweise mancher Oxydationserscheinungen, welche Traube in mehreren seiner Abhandlungen verfochten hat, wesentliche Bedenken erhoben werden können. Ich beabsichtige nicht, in eine Discussion aller einzelnen von Traube angeführten Gründe und Beobachtungen einzutreten und zwar weil ich glaube, dass dieselbe zu keinem Ergebnisse führen kann. Denn alle Dinge lassen sich von zwei und meist noch von mehr Gesichtspunkten aus betrachten. Bis jetzt glaube ich an der Interpretation der Oxydationserscheinungen, welche nach Hoppe-Seyler, Leeds u. A. auf der Annahme des aktiven oder nascirenden Sauerstoffs beruht, aus mehreren Gründen festhalten zu müssen: 1) Weil sie die ungleich einfachere Vorstellung ist und 2) weil sie eine bei weitem grössere Zahl von Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurtheilen lässt als die Hypothese von Traube und 3) weil sie eine Reihe von Thatsachen sich unterordnet, welche nach der Hypothese Traube's bis jetzt nicht untergebracht werden können, wie die Entstehung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und aktivem Sauerstoff bei der langsamen Oxydation des feuchten Phosphors an der Luft.

Der von Traube²⁾ angeführte Versuch Remsen's, welcher beobachtete, dass bei der Zersetzung des Ozons in der Wärme kein

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 1860, 178.

²⁾ Diese Berichte XVI, 123.

aktiver Sauerstoff auftritt, spricht keineswegs gegen die Möglichkeit der Existenz vom aktiven Sauerstoff, wie Remsen glaubt; denn es sind ja andere Zersetzungen des Ozons schon bekannt, bei welchen gleichfalls nur inaktiver Sauerstoff gebildet wird, z. B. die Zersetzung des Ozons durch Wasserstoffsperoxyd, durch Barytwasser¹⁾, durch metallisches Eisen²⁾.

Berlin, August 1883.

400. Wilhelm Koenigs und Georg Koerner: Ueber Oxycinchoninsäure und Oxychinolininsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Jahren erhielt der Eine von uns durch Schmelzen von Cinchoninsäure $C_9H_8N \cdot CO_2H$ mit Kali eine Oxycinchoninsäure³⁾ $C_9H_5(OH)N \cdot CO_2H$; dieselbe lieferte bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechende gechlorte Säure $C_9H_5ClN \cdot CO_2H$ und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor das amorphe Hydrochinolin $(C_9H_9N)_2$. Auf Grund der letzteren Beobachtung wurde die Vermuthung⁴⁾ geäußert, dass die Oxycinchoninsäure das Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern im Pyridinrest enthalte. Wir sind jetzt in der Lage die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigen und dieselbe dahin präcisiren zu können, dass die erwähnte Oxysäure eine Carbonsäure des Carbostyrils ist.

Die Oxycinchoninsäure gewinnt man am Besten durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit fünf Theilen Kali und wenig Wasser; die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewandten Cinchoninsäure. Die Angabe Weidel's⁵⁾, dass der Schmelzpunkt dieser Oxysäure bei 279—280° liegt, fanden wir nicht bestätigt; die reine Säure schmilzt erst über 310°. Bei Oxydation mit Chamäleon-Lösung verbrennt die Oxycinchoninsäure zu Oxalsäure und Ammoniak unter denselben Bedingungen, unter welchen die Cinchoninsäure Pyridintricarbonsäure liefert.

Wir haben uns lange vergeblich bemüht, das unserer Säure zu Grunde liegende Oxychinolin zu erhalten. Beim Destilliren mit Basen (Kalk, Barythydrat u. s. w.) findet — wie schon früher mitgetheilt

¹⁾ Remsen und Southworth, *Ebend.* 8, 1415; Berthelot, *Ebend.* 10, 233.

²⁾ Baumann, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 5, 251.

³⁾ Diese Berichte XII, 97.

⁴⁾ *Ibidem* und Koenig's Studien über die Alkaloide S. 105.

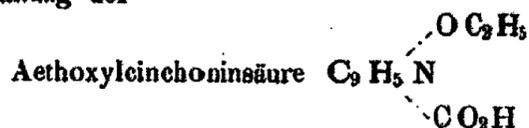
⁵⁾ Weidel, *Wiener Monatshefte* 1880, S. 367 Anm.

wurde — Verkohlung statt; verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst bei 300° kaum ein.

Es ist uns schliesslich gelungen durch Erhitzen des früher beschriebenen Silbersalzes ¹⁾ $C_9H_5(OH)N \cdot CO_2Ag$ die gewünschte Zersetzung zu bewerkstelligen. Das Salz wurde im Verbrennungsrohr im Kohlensäure-Strom erhitzt; es schmilzt dabei zusammen und unter schwacher Verkohlung geht neben Chinolin ein festes Sublimat über. Dasselbe wurde durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser gereinigt. Es wurden so farblose schöne Nadeln erhalten, welche in Schmelzpunkt (197—198°) und sonstigen Eigenschaften mit dem Carbostyryl übereinstimmen. Aus 5 g Oxycinchoninsäure wurden etwa 2 g Carbostyryl gewonnen.

Denselben Körper hatten wir inzwischen auf einem Umwege aus der Oxycinchoninsäure dargestellt. Gelegentlich einiger Versuche aus der früher beschriebenen Chlorecinchoninsäure Kohlensäure abzuspalten wurde beobachtet, dass dieselbe, mit Wasser auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, Oxycinchoninsäure regenerirt unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure. Diese leichte Vertretbarkeit des Chlors erinnerte an das analoge Verhalten des dem Carbostyryl entsprechenden Chlorchinolins, welches von Friedländer und Ostermaier ²⁾ eingehend studirt worden ist. Es gelingt auch in unserem Falle mit Leichtigkeit das Chlor gegen Aethoxyl auszutauschen.

Zur Gewinnung der



kochten wir die gechlorte Säure mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. Nach Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, in welcher sich die Aethoxyleinchoninsäure sehr leicht löst, während die Chlorecinchoninsäure darin kaum löslich ist. Die filtrirte saure Lösung wird dann mit Soda nahezu neutralisirt und mit essigsauerm Natrium versetzt.

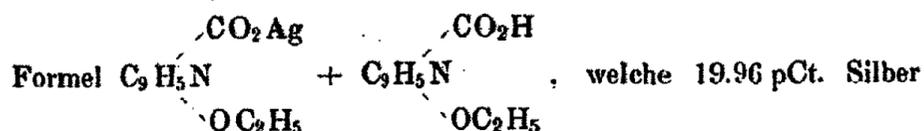
¹⁾ Anm. Die Destillation der Silbersalze lässt sich vielleicht noch in vielen Fällen mit Vortheil anwenden, wenn es darauf ankommt Kohlensäure abzuspalten. Sie wird voraussichtlich namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure (oder ihrer Kalksalze) mit Basen (Kalk u. s. w.) den Vorzug verdienen, wenn ausser der Carboxyl-Gruppe noch stark saure Hydroxyle vorhanden sind z. B. bei aromatischen Oxysäuren. Einen ungefähren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Leichtigkeit der Zersetzung wird man meistens schon gelegentlich der Silberbestimmung (durch Glühen) gewinnen.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

Die ausfallende Aethoxycinchoninsäure wird schliesslich durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt; sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen haarförmigen Nadeln, welche bei 145—146° schmelzen. Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

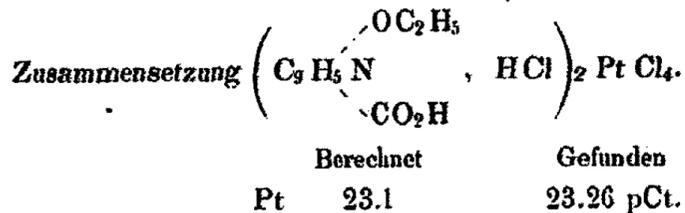
	Gefunden	Berechnet für C_9H_5N
C	66.5	66.36 pCt.
H	5.3	5.07 "

Die Aethoxycinchoninsäure ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Sie giebt mit Bleiacetat einen schwer löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine gelatinöse Fällung, welche beim Kochen dichter wird und aus sehr viel heissem Wasser krystallisirt. Beim Glühen des umkrystallisirten und bei 105° getrockneten Salzes wurden 20.20 pCt. Silber erhalten; es scheint demnach ein saures Salz zu sein von der



verlangt; ein saures Silbersalz von ähnlicher Zusammensetzung haben Hoogewerff und van Dorp ¹⁾ bei der Chinolinsäure beobachtet.

Die Aethoxycinchoninsäure löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren. Die verdünnte salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Salz aus von der



Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Aethoxycinchoninsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Sie schmilzt bei 146° vollkommen klar und erstarrt bei weiterem Erhitzen gegen 170° zu einer Krystallmasse, die dann erst wieder gegen 239—240° schmilzt. Es findet hierbei weder Abspaltung von Wasser noch von Kohlensäure statt; überhaupt erleidet die Substanz dabei keine Gewichts-Änderung. Die auf 240° erhitzte Aethoxycinchoninsäure wurde nach dem Erkalten gepulvert, mit kalter Sodalösung geschüttelt und der gut ausgewaschene Rückstand mit kochendem wässerigen Alkohol aufgenommen.

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas t. I, p. 121.

Beim Erkalten krystallisirten schöne Nadeln, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die ursprüngliche Säure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$
C	66.53	66.36 pCt.
H	4.93	5.07 »

Sie unterscheiden sich von der Aethoxycinchoninsäure durch den Schmelzpunkt, der bei 206—207° liegt, und ferner durch ihre chemischen Eigenschaften. Sie lösen sich nicht mehr in verdünnten Säuren und auch nicht mehr in Sodalösung, dagegen wohl noch in Natronlauge. Dieses Verhalten führte uns zu der Vermuthung, dass der vorliegende

Körper der mit der Aethoxycinchoninsäure C_9H_5N isomere
 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
 Aethyläther der Oxycinchoninsäure C_9H_5N sein könne.
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \\ \diagup \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Wir stellten daher diesen Aether dar, indem wir oxycinchoninsäures Silber mit Jodäthyl am Rückflusskühler kochten und nach Verdampfen des überschüssigen Jodäthyls den Rückstand mit Spirit auskochten. Wir erhielten so in der That nadelförmige Krystalle, welche in Aussehn, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung zeigten mit der durch Ueberschmelzen von Aethoxycinchoninsäure erhaltenen Substanz. Beim Erhitzen dieser Säure über ihren Schmelzpunkt tauschen also das Aethyl und der Wasserstoff der Carboxyl-Gruppe ihre Plätze. Der so entstehende Aethyläther lässt sich schon durch längeres Kochen mit Sodalösung verseifen.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Aethoxycinchoninsäure ist wahrscheinlich der Grund, dass die Säure beim Erhitzen mit Kalk nicht glatt Kohlensäure abspaltet. Ebenso wenig glatt gelingt diese Zersetzung beim Erhitzen des gut krystallisirten leicht löslichen Kalksalzes mit Kalk- oder Barythydrat, Natronkalk u. s. w. Mit Leichtigkeit geht dagegen auch hier die Abspaltung von Kohlensäure vor sich, wenn man das saure Silbersalz im Kohlensäure-Strom im Verbrennungsrohr erhitzt. Das Salz schmilzt, entwickelt bei weiterem Erhitzen Kohlensäure, und es destillirt unter geringer Verkohlung ein helles Oel über vom charakteristischen Geruche des Aethylcarbostyrils; gleichzeitig verdichten sich in dem kälteren Theile des Rohrs und in der Vorlage prächtige Nadeln. Dieselben bleiben bei Behandlung des Destillationsproduktes mit verdünnten Mineralsäuren ungelöst zurück, während das Oel (Aethylcarbostyril) in Lösung geht.

Die saure Lösung wurde filtrirt und nach Zusatz von überschüssiger Soda mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat gab an Aether ein

Oel ab, welches gegen 260° siedet (Sdp. des Aethylcarbostyrils 256°). Aus demselben wurde auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure ein gut krystallisirendes Platinsalz erhalten, welches sich als krystallwasserfrei erwies und beim Glühen 25.9 pCt. Platin hinterliess statt

der für die Formel $\left(\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{N, HCl} \end{array} \right)_2 \text{Pt Cl}_4$ berechneten 25.8 pCt.

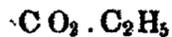
Zur weiteren Identificirung mit dem Aethylcarbostyril wurde das durch Destillation obigen Silbersalzes erhaltene, in Säuren lösliche Oel mit mässig verdünnter Salzsäure 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein mit grünesäunster Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und es schieden sich reichlich Krystalle aus. Dieselben wurden durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Füllen mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Die so erhaltenen langen farblosen Nadeln schmolzen bei 198° vollkommen gleichzeitig mit einem Präparat von Carbostyril, welches Hr. Dr. Friedländer uns gütigst zur Verfügung stellte. Auch in den übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung ergab sich völlige Uebereinstimmung mit Carbostyril.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ NO
C	74.37	74.48 pCt.
H	5.14	4.83 »

Der feste Körper, welcher beim Behandeln des Destillationsproduktes des sauren äthoxyleinchoninsauren Silbers mit verdünnten Mineralsäuren ungelöst zurückbleibt, wurde aus heissem wässerigen Alkohol umkrystallisirt. Derselbe schmolz bei 86° und gab, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse Zahlen, welche annähernd mit den für die



Formel eines Diäthyläthers der Oxycinchoninsäure C₉H₅N



berechneten Zahlen übereinstimmen.

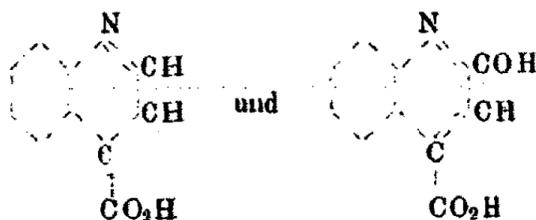
	Gefunden	Berechnet
C	68.3	68.57 pCt.
H	6.4	6.12 »

Denselben Körper erhielten wir, indem wir die Lösung der Äthoxyleinchoninsäure in Ammoniak mit Silbernitrat versetzten, den dicken flockigen Niederschlag des neutralen Silbersalzes nach vorherigem Auswaschen und Trocknen mit Jodäthyl am Rückflusskühler kochten und den Rückstand mit heissem Spirit extrahirten. Es krystallisirten schöne Nadeln aus, welche nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten identisch waren mit dem soeben beschriebenen festen Destillationsprodukt des sauren äthoxyleinchoninsauren Silbers. Aus

4 g dieses Salzes erhielten wir nahezu gleiche Theile, je 0.7—0.8 g Carbostryl und Diäthylloxycinchoninsäure.

Nach den obigen Versuchen darf man die durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali entstehende Säure als eine Carbonsäure des Carbostryls ansprechen. Die Cinchonin- und Aethoxycinchoninsäure besitzen den zugleich sauren und basischen Charakter der Amidosäuren, während die Oxy- und Chlorcinchoninsäure ähnlich dem Carbostryl und dem entsprechenden Chlorchinolin nur mehr schwach basische Eigenschaften zeigen.

Die Constitution der Cinchonin- und Oxycinchoninsäure lässt sich nun durch die Formeln



veranschaulichen, wie sich aus folgenden Betrachtungen ergibt.

Die Cinchoninsäure liefert bei Oxydation¹⁾ mit Kaliumpermanganat Pyridintricarbonsäure, enthält also das Carboxyl im Pyridinkern. Riedel²⁾ hat kürzlich gezeigt, dass die Säure, welche durch Oxydation des β -Aethylbenzochinolins entsteht, und welche nachweislich die Carboxyl-Gruppe im Pyridinkern in der β -Stellung zum Stickstoff enthält, verschieden ist von der Cinchoninsäure. In letzterer Säure kann sich demnach das Carboxyl nur noch in der α - oder γ -Stellung zum Stickstoff befinden.

Da nun beim Schmelzen der Cinchoninsäure mit Kali eine Carbonsäure des Carbostryls entsteht, welches das Hydroxyl in der α -Stellung zum Stickstoff enthält, so bleibt für das Carboxyl nur die γ -Stellung in der Oxycinchoninsäure und der Cinchoninsäure übrig, vorausgesetzt, dass keine Verschiebung des Carboxyls beim Schmelzen mit Kali stattfindet.

Das Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin liefern beim Kochen mit Chamaeleonlösung dieselbe Pyridintricarbonsäure, welche auch durch weitere Oxydation aus der Cinchoninsäure entsteht. Man muss also annehmen, dass in all' diesen Basen ein Pyridiurest oder vielmehr ein Methoxychinolin-, resp. Chinolinrest vermittelt des in der γ -Stellung zum Stickstoff befindlichen Kohlenstoff-Atoms mit einem Kohlenstoff-Atom des übrigen Atomecomplexes verknüpft ist. Das Cincho-Lepidin lässt sich durch Oxydation einerseits in Cinchoninsäure³⁾,

¹⁾ Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 291.

²⁾ Riedel, diese Berichte XVI, 1609.

³⁾ Weidel, Wiener Monatshefte 1882, S. 79.

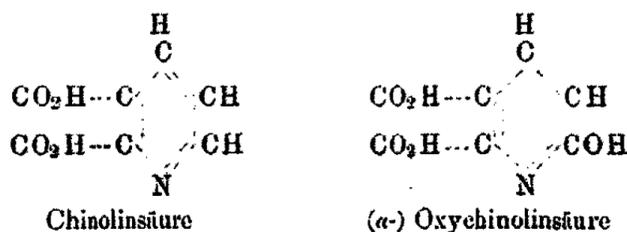
andererseits in eine Picolindicarbonsäure¹⁾ überführen. Das Lepidin und das daraus darstellbare Picolin, sowie die zugehörige Picolinmonocarbonsäure müssen also das Methyl, resp. Carboxyl ebenfalls in der γ -Stellung zum Stickstoff enthalten.

Die Einführung eines Hydroxyls in den Pyridinkern durch Schmelzen mit Kali scheint sich in vielen Fällen durchführen zu lassen. So nimmt das Apocinehen²⁾ unter diesen Bedingungen ein Atom Sauerstoff auf und büsst dabei seine basischen Eigenschaften ein in ähnlicher Weise wie die Cinchoninsäure beim Uebergang in die Oxycinchoninsäure. Es tritt also wahrscheinlich auch in diesem Falle der Sauerstoff in den Pyridinkern an das in der α -Stellung zum Stickstoff befindliche Kohlenstoff-Atom.

Es ist uns ferner gelungen in derselben Weise auch in einer Carbonsäure des Pyridins, der Chinolinsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$, welche durch Oxydation des Chinolins entsteht, ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl zu ersetzen. Die so entstehende Oxychinolinsäure



dürfte zur Chinolinsäure in derselben Beziehung stehen wie das Carbostryl zum Chinolin.



Zur Gewinnung der Oxychinolinsäure wurde Chinolinsäure, für deren Darstellung wir Herrn Stud. R. Geigy zu Dank verpflichtet sind, mit fünf Theilen Kali und wenig Wasser geschmolzen. Die Masse schäumt unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung auf, nimmt indessen keine ähnlich charakteristische Färbung an wie die Cinchoninsäure; es ist daher schwer der Punkt zu erkennen, bei welchem das Schmelzen zu unterbrechen ist. Es entwickelt sich schliesslich ziemlich viel Ammoniak und beim Ansäuern des Produkts nimmt man deutlich Geruch nach Blausäure wahr. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzten Schmelze dunkel gefärbte Krystalle ab. Dieselben wurden mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Thierkohle gekocht; beim Erkalten schiessen kleine derbe farblose Krystalle der Oxychinolinsäure an.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte XIII, 912 und XVI, 103. — Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1639 und Recueil 1883, p. 1.

²⁾ Koenigs, diese Berichte XIV, 1858.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Oxychinolinsäure führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₅
C	45.93	45.90 pCt.
H	3.04	2.73 „
N	7.61	7.65 „
O	—	43.72 „
		100.00 pCt.

Die Säure färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 254° schwarz ohne zu schmelzen. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem, nur schwer in absolutem Alkohol und in Aether. Eine wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet; Eisenvitriollösung, welche mit Chinolinsäure eine gelbe Färbung giebt, ändert die Farbe der Oxyssäure nicht.

Die Oxychinolinsäure ist eine starke Säure, sofern sie die Salze von Metallen mit starken Mineralsäuren zu zerlegen vermag unter Bildung saurer Salze. In einer wässrigen Lösung der Säure erzeugt Bleinitrat einen voluminösen schwer löslichen Niederschlag, der beim Erhitzen dicht-krystallinisch wird; essigsäures Kupfer giebt erst beim Erwärmen eine schwer lösliche blassgrüne Fällung. Auf Zusatz von Silbernitrat scheiden sich aus der wässrigen Lösung der Säure schwer lösliche, lange Nadeln aus von der Zusammensetzung des sauren Salzes

$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_2(\text{OH})\text{N} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{Ag} \end{array}$$
 Das bei 105—110° getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 37.1 pCt. Ag (berechnet 37.24 pCt.).

Charakteristisch ist ausser dem Silbersalz namentlich das saure Baryumsalz, welches auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung der Säure ausfällt, und welches aus heissem Wasser in schönen federartig gruppirten Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 120—130° einmal 12.22 pCt. Wasser, ein anderes Mal 12.23 pCt.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{ba} \end{array} + 2\text{aq}$$
 sind 12.56 pCt. Wasser). In

dem bei 120—130° getrocknetem Salz wurden 26.96 pCt. Baryum gefunden statt der berechneten 27.34 pCt.

Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Calcium- und Baryumacetat gallertartige Niederschläge, welche sich beim Er-

würmen vorübergehend lösen und dann beim weiteren Erhitzen krystallinisch-körnig ausfallen.

Nach ihrem ganzen Verhalten scheint unsere Oxychinolinsäure völlig verschieden zu sein von der Ammonchelidonsäure, die von O. Lietzenmayer¹⁾ dargestellt wurde, und die nach den interessanten Beobachtungen von Lieben und Haitinger²⁾ ebenfalls eine Oxypyridindicarbonsäure zu sein scheint.

Aus der kleinen Menge unserer Säure, die noch zur Verfügung stand, haben wir versucht das zu Grunde liegende Oxypyridin zu gewinnen; wir behalten uns vor die folgenden vorläufigen Angaben hierüber später zu ergänzen.

Für die beabsichtigte Zersetzung erwies sich auch hier wieder das saure Silbersalz am geeignetsten. Dasselbe wurde in einem kleinen Fraktionirkölbchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt, indem es sich dunkel färbt und Gas entwickelt, und bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches allmählich zu prächtigen gelblichen Krystallen erstarrt. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und in Aether, schwer dagegen in Ligroin. Sie wurden mit Benzol und Thierkohle gekocht und die filtrirte eingeengte Lösung mit Ligroin versetzt. Zunächst entstand eine Trübung, dann schieden sich harzige Tropfen ab, welche beim Reiben mit dem Glasstabe zu schönen weissen Nadeln erstarrten. Dieselben schmolzen bei 106°; bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches nach einiger Zeit, rascher beim Kratzen mit dem Glasstab, zu schönen Krystallen erstarrt. Die Verbrennung, für welche nur mehr sehr wenig Substanz zu Gebote stand, stimmt annähernd, indessen noch nicht hinreichend scharf auf die Zusammensetzung eines Oxypyridins C_5H_5NO .

Das Studium der oben beschriebenen Oxychinolinsäure und ihrer Derivate bleibt vorbehalten.

401. W. W. J. Nicol: Zur Theorie der Salzlösungen.

(Eingegangen am 14. August.)

Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird gewöhnlich durch die Hypothese erklärt, dass das Salz sich mit einem Theile des Wassers verbindet, wodurch ein mehr oder weniger beständiges Hydrat gebildet wird, welches sich durch die Flüssigkeit verbreitet und eine gleichartige

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Erlangen 1878.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1259.

Lösung liefert. Manche Erscheinungen des Lösens eines Salzes lassen sich aber nicht durch diese Hydrat-Theorie erklären, besonders die Temperatur- und Volumveränderungen, die vorkommen.

Vergleichen wir, im Sinne der folgenden Theorie, die Resultate der in diesem Gebiete gemachten Beobachtungen, so finden wir, glaube ich, dass dieselbe mit diesen übereinstimmt, und auch alle Phänomene des Lösens, sowohl starrer Körper in Flüssigkeiten als flüssiger in Flüssigkeiten, erklärt.

Die Lösung eines Salzes in Wasser findet satt, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf ein Salzmolekül ausüben, eine stärkere ist, als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Es folgt daraus, dass während die Anzahl der gelösten Salzmoleküle zunimmt, die Anziehung der ungleichen Moleküle immer mehr ausgeglichen wird durch die der gleichen Moleküle, und wenn diese zwei Kräfte gleichgestellt sind, so findet Sättigung statt. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, wird die Kraft, welche geneigt ist, irgend ein Salzmolekül gelöst zu halten, ausgeglichen durch die entgegengesetzte, welche das Streben hat, die Absonderung jenes Salzmoleküls von der Lösung zu verursachen¹⁾. Wenn aber ein äusserer Einfluss die Wirkung einer dieser Kräfte einschränkt oder beide in ungleichem Maasse ändert, so ist das Gleichgewicht gestört und in Folge dessen findet entweder die Fortsetzung des Lösens oder die Absonderung des Salzes von der Lösung statt.

Die experimentellen Resultate, auf welche diese Theorie gegründet ist, sind folgende:

Im Jahre 1852 fand Kremers²⁾, dass das specifische Gewicht eines festen Salzes sich mit der Temperatur, bei welcher es aus der Lösung krystallisirt, ändert, und dass, wenn die Löslichkeit eines Salzes mit der Temperatur wächst, das specifische Gewicht des festen Salzes mit der steigenden Temperatur der Lösung, aus welcher es krystallisirt, abnimmt. Nimmt aber dagegen mit der Temperaturerhöhung die Löslichkeit eines Salzes ab, so gewinnt es an specifischem Gewicht. Die Versuche von Kremers habe ich mit übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

¹⁾ Ausser der zwischen den ungleichen Molekülen von Wasser und Salz und zwischen den gleichen Molekülen von Salz thätigen Anziehungskraft giebt es noch die gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle; da aber das Maass dieser für dieselbe Temperatur und die oben angegebenen Fälle beinahe ein constantes ist, habe ich es nicht für nöthig gehalten, diesen dritten Faktor hier einzuführen.

²⁾ Poggendorff's Annalen, Band LXXXV.

Tabelle I.

Salz	t°	Spec. Gewicht	Salz	t°	Spec. Gewicht	Salz	t°	Spec. Gewicht
KNO ₃	20°	2.10355	Na ₂ SO ₄	40°	2.66180	Na Cl	20°	2.16171
»	110°	2.09916	»	110°	2.66372	»	108°	2.15494
Differenz . . .		-0.00439	Differenz . .		+0.00192	Differenz . .		-0.00677

Wasser bei 20° = 1. t° = Krystallisations-Temperatur.

Es lässt sich also nicht leugnen, dass das spezifische Gewicht eines festen Salzes, wenn es gleich bestimmt wird, ein Maass der Zusammenziehung ist, welche unter seinen Molekülen bei der Temperatur existirt, bei welcher die Verdichtung stattfindet, und dass irgend eine Aenderung in der Grösse der Zwischenräume, welche seine Moleküle von einander trennen, nur langsam vorgehen kann, weil die Moleküle eines starren Körpers sich so wenig bewegen. Die Schnelligkeit, mit welcher die Absonderung eines Salzes von der Lösung vorgeht, ist eine sehr geringe, wie schnell die Lösung auch gekühlt werden mag; in Folge dessen können die Moleküle sich so anordnen, dass sie für jene Temperatur in einer Lage von Stabilität sind, und nachdem diese Anordnung stattgefunden hat, ist, wie gesagt, jede fernere Anordnung eine sehr langsame. Die Resultate von Kremers' Versuchen und die von den meinigen zeigen, dass die intermolekulare Anziehung der Salze von der Temperatur beeinflusst ist, und dass diese Aenderung mit der Löslichkeit verknüpft ist. In Fällen, wo die Löslichkeit zunimmt, wird die Anziehung schwächer, während bei Natriumsulfat die Abnahme der Löslichkeit von einer Zunahme der Anziehung begleitet wird.

Mit ferneren Beweisen von dieser Thatsache hat uns Berthelot durch seine in der letzten Zeit gemachten Versuche¹⁾ über die Wärmetönung beim Lösen verschiedener Salze vor und nach dem Schmelzen versehen. Beim Lösen eines Salzes in Wasser wird das Wärmegleichgewicht gewöhnlich gestört; in der grossen Mehrzahl der Salze — enthalten sie Krystallwasser oder nicht — ist das Lösen derjenigen, welche bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisiren, von einer Wärmeabsorption begleitet, weil das Schmelzen mehr Wärme braucht, als das Verbinden des Wassers mit dem Salze ergibt. Berthelot findet in vielen Fällen, dass, wenn ein Salz in seinem normalen Zustand gelöst wird, die Wärmeabsorption eine grössere ist, als die, welche stattfindet,

¹⁾ Compt. rend., Juli 1882.

wenn es erst geschmolzen, abgekühlt und dann gleich aufgelöst wird; lässt man aber zwischen dem Schmelzen und Auflösen des Salzes einen hinreichenden Zeitraum vergehen, so ist die Wärmetönung des Lösens identisch wie die eines nicht vorher geschmolzenen Salzes. Die specifischen Gewichtstabellen von Clarke¹⁾ zeigen in fast jedem Falle, wo das specifische Gewicht vor und nach dem Schmelzen eines Körpers bestimmt wurde, dass das specifische Gewicht nach dem Schmelzen ein geringeres ist. Die Thatsachen aber, die auf diesem Gebiete existiren, sind sehr unvollständig und oft widersprechend, wie zwar bei den meisten specifischen Gewichtsbestimmungen der Fall ist. Ich hoffe aber diese Frage bald eingehender behandeln zu können.

Der nächste Beweis, den ich auszuführen habe, ist der, welcher auf die Volumveränderung, die das Lösen von Salzen in Wasser begleitet, und auf das Verdünnen der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gegründet ist. Es ist aber nöthig, dass man sich darüber einen klaren Begriff macht, was damit gemeint ist, wenn man sagt, dass ein Salz in Wasser löslicher sei, als ein anderes, und dass zwei Lösungen verschiedener Salze dieselbe Concentration haben. Da aber das Lösen, wie man es auch erklären mag, gewiss das Resultat einer molekularen Wirkung ist, werde ich fernerhin die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch die relative Anzahl der Moleküle, welche in 100 Molekülen Wasser gelöst sind, ausdrücken und annehmen, was meine Versuche bestätigen, dass zwei Lösungen, wenn sie eine gleiche Anzahl Salzmoleküle immer auf 100 Moleküle Wasser gelöst enthalten, eine gleiche Concentration haben und deshalb vergleichbar sind.

Wenn ein Salz in Wasser gelöst wird, so ist das Volumen der Lösung gewöhnlich geringer als die Summe des Wasservolumens und des gelösten Salzes. Dies ist seit längerer Zeit als ein allgemeiner Grundsatz angegeben, von welchem das Chlorammonium die einzige Abweichung bildete. Ich habe aber unlängst gezeigt, dass diese Eigenschaft auch anderen Ammoniumsalzen²⁾ anhängt, und glaube, dass es sich nach weiteren Versuchen herausstellen wird, dass Contraction keineswegs eine nothwendige, noch gar eine gewöhnliche Erscheinung des Lösens ist. In Fällen aber, wo eine solche Contraction vorkommt, findet man, dass mit der wachsenden Anzahl der gelösten Salzmoleküle das Maass derselben zunimmt, doch wird die Contraction, welche das Lösen jedes einzelnen Moleküls verursacht, immer weniger als die des vorhergehenden, wie im Folgenden von Gerlach³⁾ gesagt wird.

»Die Contraction wächst stetig in allen Fällen, wenn in einer constant bleibenden Wassermenge eine stetig wachsende Anzahl gleicher

¹⁾ Constants of Nature, part I., Smithsonian Institution.

²⁾ Proceedings Royal Society, Edinburgh 1882.

³⁾ Specifisches Gewicht der Salzlösungen 1859, p. 68.

Salzatom gelöst wird. Die Zunahme der Contraction steht indess keineswegs in einfachem Verhältniss mit der Zunahme gelöster Salz-atome; ist letztere eine stets gleiche, so ist erstere eine stetig abnehmende.«

Dies ist in der folgenden Tabelle dargestellt, welche das specifische Gewicht der molekularen Lösungen des Chlornatriums von 1 Molekül in 100 Molekülen Wasser bis auf 10.99 in 100 Molekülen Wasser angiebt (gesättigte Lösung).

Tabelle II.

t°	Concentration	Spec. Gew.	Differenzen
20°	$\frac{1}{2}$ NaCl	1.01145	<u>0.02226</u>
»	1 NaCl	1.02258	$\frac{2}{}$
»	2 NaCl	1.04389	0.02131
»	3 »	1.06437	0.02048
»	4 »	1.08409	0.01972
»	5 »	1.10266	0.01857
»	6 »	1.12099	0.01833
»	7 »	1.13838	0.01739
»	8 »	1.15503	0.01665
»	8 »	1.17140	0.01637
»	10 »	1.18707	0.01567
»	10.99 NaCl	1.20191	0.01484

Wasser bei 20° = 1.

Das Obige stimmt völlig mit meiner Hypothese der Natur des Lösens überein, nämlich: je grösser die Anzahl der gelösten Salz-moleküle, desto geringer die Attraktion der ungleichartigen Moleküle (Wasser und Salz) und desto stärker die der gleichartigen.

Diese Volumveränderung beim Lösen kann man auch auf eine andere Weise beobachten, nämlich durch die Wahrnehmung der Volumveränderung beim Verdünnen einer Lösung mit Wasser. Diese Methode ist zugleich am einfachsten und genauesten. Tabelle III enthält die Resultate meiner auf diesem Gebiete gemachten Versuche. In jedem Falle wurde eine wässrige Lösung des Salzes präparirt, die annähernd 1 Molekül Salz auf 100 Moleküle Wasser enthielt, sein specifisches Gewicht bestimmt und alsdann mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt; nachdem das specifische Gewicht der verdünnten Lösung be-

stimmt worden war, wurde dieselbe mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dieses Verfahren wiederholt, bis keine weitere Volumveränderung die Verdünnung begleitete. Bei einigen Salzen war dies nach der ersten Verdünnung der Fall, bei anderen aber war eine zweite und sogar eine dritte nöthig. Es darf hier erwähnt werden, dass bei den schwer löslichen Salzen die Verdünnung öfter geschehen muss, als bei denen die leicht löslich sind. Auf diese Frage werde ich aber später zurückkommen.

Tabelle III.

Salz	Spec. Gewicht	Erste	C	Zweite	C	Dritte	C	Vierte	C
		Verdün- nung. Spec. Gewicht		Verdün- nung. Spec. Gewicht		Verdün- nung. Spec. Gewicht		Verdün- nung. Spec. Gewicht	
NaCl	1.02252	1.01142	16	1.00571	1				
KCl	1.02542 ^{*)}	1.01283	12	1.00641	0				
NaNO ₃	1.03304	1.01667	15	1.00841	7	1.0042	0		
KNO ₃	1.03379	1.01706	16	1.00857	4	1.00428	0		
KClO ₃	1.04131	1.02088	23	1.01052	8	1.00529	3	1.00265	0

Wasser bei 20° = 1. C = Contraction. Volumen vor Mischung = 100,000.

Nun lässt sich diese Volumveränderung durch die Hypothese, dass bei jeder Verdünnung das Salz sich mit einer weiteren Wassermenge verbindet und dadurch ein an Wasser reichhaltigeres Hydrat bildet, nicht erklären, denn die Versuche von Guthrie zeigen, dass das Kryohydrat¹⁾ die grösste Anzahl Wassermoleküle, mit welcher ein Salzmolekül sich verbinden kann, enthält; und, wie in Tabelle IV dargestellt, enthält die Lösung, deren Verdünnung von keiner Volumveränderung begleitet wird, viel mehr Wasser als das entsprechende Kryohydrat. Ferner ist die Temperatur, 20° C., in jedem Falle eine viel höhere als die, bei welcher die Bildung des Kryohydrats stattfindet, und in Folge dessen ist das Missverhältniss zwischen dem Wasser und dem Salze ein viel grösseres.

^{*)} Schwach. Siehe Tabelle V.

¹⁾ Philosophical Magazine [4], XLIX, p. 1 u. f.

Tabelle IV.

Salz	Annähernde Concentration (Tabelle III)	Kryohydrat
NaCl	1 Molekül auf 200 H ₂ O	1 Molekül auf 10.5 H ₂ O
KCl	1 » » 200 H ₂ O	1 » » 16.6 H ₂ O
NaNO ₃	1 » » 400 H ₂ O	1 » » 8.13 H ₂ O
KNO ₃	1 » » 400 H ₂ O	1 » » 44.6 H ₂ O
KClO ₃	1 » » 800 H ₂ O	1 » » 222 H ₂ O

Die Versuche¹⁾ von Berthelot sind ebenso entscheidend. Er fand, dass die Wärmetönung beim Lösen eines Salzes sich mit der Temperatur änderte, und dass je höher die Temperatur, desto grösser das Maass der Wärmeentwicklung sei. Mit der Annahme, dass das Salz sich bei einer hohen Temperatur mit weniger Wasser verbinde als bei einer niederen, scheint dies ganz unvereinbar zu sein, während es mit den Resultaten meiner Versuche über die molekulare Anziehung bei verschiedenen Temperaturen völlig im Einklang steht. Ferner zeigt Tabelle V, in welcher meine Versuche über den Effekt des Verdünnens von Salzlösungen bei 20° und 40° zusammengestellt sind, dass bei den Salzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur bedeutend zunimmt, eine Temperaturerhöhung die Contraction beim Verdünnen vermindert, während es jene Salze, deren Löslichkeit fast constant bleibt, kaum beeinflusst.

Tabelle V.

Salz	°	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht nach Verdünnung	Mittleres spec. Gewicht	C	Löslichkeit
NaCl	20°	1.02257	1.01147	1.01128	17+	10.99 Mol.
	40	1.02182	1.01103	1.0109	13	11+ »
KCl	20	1.02569	1.01301	1.01284	17	8+ »
	40	1.02516	1.01272	1.01258	14	9+ »
NaNO ₃	20	1.03161	1.01596	1.0158	15+	10+ »
	40	1.02998	1.01509	1.01499	10	18+ »
KNO ₃	20	1.03352	1.01692	1.01676	16	5+ »
	40	1.03232	1.01619	1.01616	3	10+ »
KClO ₃	20	1.04131	1.02088	1.02065	23	1+ »
	40	1.04014	1.02024	1.02007	17	(2-?) »

Löslichkeit von x Molekülen auf 100 H₂O.

¹⁾ Annales de Chimie et Physique [5], 1875: IV, 28.

Auch die Bestimmungen der Ausdehnungscoefficienten der Salzlösungen unterstützen diese Ansicht über ihre Constitution. Gerlach¹⁾ und Kremers²⁾ und Andere haben viele Arbeiten in dieser Richtung geliefert, und das Resultat ihrer Experimente scheint zu sein, dass beim Erwärmen um die ganzen Temperaturabstände zwischen 4° und 100° C. der Ausdehnungscoefficient für schwache Lösungen ein grösserer ist als für Wasser, und dies ist auch bei concentrirten Lösungen bis zu einer gewissen Temperatur der Fall, welche sich mit den verschiedenen Salzen und dem Maass der Concentration ändert, aber niedriger wird, je concentrirter die Lösung ist. Diese Erscheinungen lassen sich meiner Meinung nach gemäss der Eingangs dieser Arbeit angegebenen Hypothese folgendermassen genügend erklären. Beim Beobachten der Lösungen haben wir drei Faktoren in Betracht zu ziehen, nämlich:

Die Anziehung zwischen den Wassermolekülen = x.

Zwischen den ungleichartigen Molekülen Wasser und Salz = y.

Zwischen den Salz-molekülen = z.

In einer Lösung verursacht der Einfluss der Wärme auf x und y eine Ausdehnung und auf z eine Zusammenziehung, denn wird z geschwächt, so nimmt das Resultat von y und z zu. Ist z sehr gering, wie in einer schwachen Lösung der Fall ist, so wird das Resultat von y und z fast gar nicht beeinflusst, und ausser der Ausdehnung des Wassers entsteht noch eine weitere, von dem Einfluss der Wärme auf y bewirkte Ausdehnung. Ist aber z sehr stark, wie in einer concentrirten Lösung, so ist das Resultat von y und z im Verhältniss gering, und die Abnahme von z verursacht eine starke Zunahme des Resultats von y und z, welche auch den abnehmenden Einfluss der Wärme auf y übertreffen kann, darum erfolgt eine Contraction, welche geneigt ist, die durch das Wasser veranlasste Ausdehnung zu vermindern.

Tabelle VI, welche theilweise von Kremers entnommen ist, liefert Beweise für die Richtigkeit des Obigen.

Tabelle VI.
KCl

t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ
20°	100.000	0	100.000	0
40	100.700	+107	100.807	+214
60	101.626	+110	101.727	+211
80	102.767	+ 60	102.782	+ 87
100	104.134	+ 5	103.954	-175

¹⁾ Specificisches Gewicht der Salzlösungen.

²⁾ Poggendorff's Annalen, Band C u. s. w.

NaCl

t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ
20°	100.000	0	100.000	0
40	100.730	+137	100.895	+302
60	101.673	+157	101.880	+364
80	102.826	+125	102.983	+282
100	104.187	+ 58	104.213	+ 84

LiCl

20°	100.000	0	100.000	0
40	100.613	+ 20	100.592	- 1
60	101.480	- 34	101.327	-189
80	102.565	-136	102.206	-495
100	103.866	-263	103.220	-909

Volumen bei 20° C. = 100.000.

Δ = Differenz zwischen dem Volumen der Lösung und dem des Wassers bei gleicher Temperatur.

Zum Schluss kann hier noch kurz darauf hingedeutet werden, dass in Fällen, wo dieselbe Substanz in mehr als einer Form existirt, die, welche am leichtesten löslich ist oder von Säuren am schnellsten angegriffen wird, das geringste spezifische Gewicht hat. Schwefel macht, glaube ich, von diesem Grundsatz die einzige Ausnahme; ihm folgen phosphorsaures Arsen, Selen, Kohlenstoff u. s. w. und auch jene Verbindungen, von welchen Eisen- und Alaunoxyde wohlbekannte Beispiele sind, deren spezifisches Gewicht mit der Temperatur wächst, während ihre Löslichkeit in Säuren abnimmt.

Ich glaube also, dass es möglich sein wird, den Zusammenhang zwischen dem molekularen Volumen und der Löslichkeit der festen Körper darzustellen, ebenso wie es schon bewiesen worden ist, dass das molekulare Volumen und der Siedepunkt von Flüssigkeiten in Verbindung stehen. Das Problem ist freilich ein complicirteres, da man nicht nur mit der gegenseitigen Attraktion der Moleküle zu thun hat, sondern auch mit der, welche das Wasser auf dieselben ausübt und welche nicht allein mit der Temperatur, sondern auch mit der Art des festen Körpers sich ändert. Allein einige von mir schon gemachte Experimente veranlassen mich, zu glauben, dass solche Bestimmungen möglich sind.

Nach dem Niederschreiben des Obigen wurde ich auf eine von Dossios über die Lösung verfasste Schrift¹⁾, von welcher ich früher nur einen Auszug gekannt hatte, aufmerksam gemacht. Unsere Theorien stimmen in vieler Beziehung überein, nur ist die von Dossios nicht durch Experimente bewiesen.

Birmingham, Mason College-Laboratorium.

402. Hugo Fürth: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes.

(Eingegangen am 15. August.)

Liebermann und van Dorp²⁾ haben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carmin einen braunrothen, amorphen Farbstoff erhalten, das Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$. Dieses Condensationsprodukt lieferte bei der Destillation mit Zinkstaub einen anthracenähnlichen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist indess eine ausserordentlich geringe. Den genannten Forschern haben in der That, obgleich sie bedeutende Mengen an Carmin in Arbeit nahmen, im Ganzen kaum mehr als ein bis zwei Gramm des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung gestanden. Bei einer Wiederholung der Versuche bin ich zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt. Mein Streben war daher darauf gerichtet, diesen für die Erkenntniss der Constitution des Carmins so wichtigen Körper von einem anderen, günstigeren Ausgangspunkte aus wo möglich in grösseren Mengen darzustellen.

Es ist mir nun allerdings gelungen, sowohl aus dem chinonartigen Derivate des Carmins, dem Coccinin³⁾, als auch aus dem Carmin selbst — entgegen den bisherigen Beobachtungen — durch Behandlung mit Zinkstaub den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten, in beiden Fällen entstehen aber gleichfalls so ausserordentlich geringe Mengen desselben, dass ich auf eine eingehendere Untersuchung des Kohlenwasserstoffes verzichten musste.

Darstellung des Kohlenwasserstoffes, $C_{16}H_{12}$, aus Coccinin.

Das Coccinin, $C_{14}H_{12}O_5$, welches durch Schmelzen von Carmin mit Aetzkali entsteht, wurde mit der mehrfachen Menge von Zinkstaub im Rohre erhitzt.

¹⁾ »Zur Theorie der Lösungen«, Vierteljahresschrift der zürichischen Naturforschenden Gesellschaft XIII, S. 1—21; Jahresbericht 1867, S. 92—95.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

³⁾ Hlasiwetz und Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

Als bald entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich zum Theile schon im vorderen Theil des Rohrs in Gestalt grünlicher Krystallblättchen condensirten; diese Krystalle wurden gemeinsam mit dem in der Vorlage aufgefangenen, gelbgefärbten Destillationsprodukte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol und Benzol, und schliesslich durch Sublimation gereinigt. Sie erwiesen sich in allen ihren Eigenschaften, sowie insbesondere auch durch den Schmelzpunkt (bei 186—187°) identisch mit dem aus dem Ruficoccin gewonnenen Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

Das Coccinin wurde bei dieser Gelegenheit bezüglich seiner Reaktionen wiederholt untersucht, und die von Hlasiwetz und Grabowsky beschriebenen Eigenschaften in jeder Hinsicht bestätigt.

Acetylverbindung des Coccinin.

Durch zweistündige Einwirkung von Acetylchlorid auf Coccinin im zugeschmolzenen Rohre bei 100°, entsteht ein Acetylprodukt, das sich aus der Auflösung in heissem Alkohol beim Erkalten in gelben Kryställchen ausscheidet, die durch wiederholte Krystallisation mit Hilfe von wenig Thierkohle vollkommen gereinigt werden können.

Die Acetylverbindung des Coccinins ist in Wasser unlöslich, und wird von Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen; sie lässt sich nicht unzersetzt sublimiren.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Versuch	Ber. f. $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_5$	Ber. für $C_{16}H_{10}O_7(C_2H_3O_2)_4$
C	61.07	61.27	61.25 pCt.
H	4.65	4.68	4.80 >

Da das Coccinin bei der Destillation den Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, liefert, so müsste die demselben von Hlasiwetz und Grabowsky zugesprochene Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$, sowie auch jene seines Acetylproduktes auf Formeln berechnet werden, welche einem Kohlenwasserstoffkerne C_{16} entsprechen, sobald eben für den Kohlenwasserstoff selbst die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$ zweifellos feststeht; in diesem Falle würden die gefundenen Werthe für das Coccinin die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$, für das Acetylprodukt $C_{16}H_{10}O_7(C_2H_3O_2)_4$ ergeben. Das Coccinin würde sich damit als ein hydrirtes und vierfach hydroxylirtes Chinon des in Frage stehenden Kohlenwasserstoffes herausstellen, eine Auffassung, welche vollkommen dem chinonartigen Charakter dieses Körpers entspricht, den schon Hlasiwetz und Grabowsky besonders hervorgehoben haben.

Kohlenwasserstoff aus Carmin.

Wie schon Eingangs bemerkt worden ist, liefert der Cochenillefarbstoff auch direkt, ohne erst in das intermediäre Stadium eines Condensationsproduktes übergeführt worden zu sein, denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

10—50 g käuflichen Carmins, mit der fünf- bis zehnfachen Menge Zinkstaub gemengt, wurden in kleinen Retorten allmählich bis zur Glühhitze gebracht; unter diesen Umständen erhielt ich neben dem wässrigen Destillate, dessen Auftreten auch bereits von Anderen constatirt worden ist, auch ein gelbliches Oel, das, analog der Destillation des Ruficoccins und Coccinins, theilweise schon im Retortenhalse zu grünlichgelben Krystallblättchen erstarrte.

Das Destillationsprodukt wurde in Aether gelöst, diese Lösung erst mit Kalilauge, dann mit Salzsäure geschüttelt, und der auf diese Weise von den fremden Bestandtheilen geschiedene ätherische Auszug des Kohlenwasserstoffes zur Krystallisation hingestellt.

Das aus Alkohol und Benzol wiederholt umkrystallisirte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 186° , und die Analyse bestätigte seine Identität mit dem von Liebermann und van Dorp aus dem Ruficoccin und von mir aus dem Coccinin erhaltenen Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

	Versuch	Theorie
C	94.48	94.11 pCt.
H	6.38	5.89 »

Ein Versuch, für die Gewinnung des gesuchten Kohlenwasserstoffes die käufliche Cochenille selbst als Ausgangspunkt zu nehmen, führte zu keinem Resultate.

Aus der übergrossen Menge der bei der Destillation auftretenden Kohlenwasserstoffe, die den in der Cochenille enthaltenen Fettsäuren ihr Entstehen verdanken, konnte der, wenn überhaupt, in sehr kleinen Mengen vorhandene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ nicht isolirt werden.

Schliesslich wäre zu erwähnen, dass das Carmin mit Jodwasserstoff, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, oder endlich mit Zinkchlorid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, amorphe, braunrothe, dem Ruficoccin ähnliche Condensationsprodukte bildet, die mit Zinkstaub destillirt auch nur ganz unerhebliche Mengen an Kohlenwasserstoff ergeben.

403. Victor Meyer und Hans Kreis: Untersuchungen über die Thiophengruppe.

(Eingegangen am 14. August.)

Anschliessend an die, kürzlich¹⁾ von dem Einen von uns gemachten Mittheilungen über Thiophen und einige seiner Derivate, erlauben wir uns, heute über den weiteren Verlauf dieser Untersuchungen zu berichten.

In der ersten Mittheilung wurde die Bereitungsweise des Thiophens aus dem Theerbenzol mitgetheilt, und wurden beschrieben:

Thiophen, C_4H_4S , Sdp. 84° , spec. Gew. 1.062.

Monobromthiophen, C_4H_3BrS , Sdp. $149—151^\circ$, spec. Gew. 1.652.

Dibromthiophen, $C_4H_2Br_2S$, Sdp. $210.5—211^\circ$, spec. Gew. 2.147.

Wir haben seither von den Substitutionsprodukten noch das

Tetrabromthiophen. C_4Br_4S .

dargestellt. Dieser prächtig krystallisirende Körper wurde erhalten, indem man die über 220° siedenden, von der Bereitung des Dibromthiophens herrührenden Fraktionen mit einem Ueberschuss von Brom 24 Stunden lang stehen liess. Das Brom wirkt darauf schon in der Kälte sehr lebhaft und unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, welche durch Pressen auf Thonplatten von anhängendem Oele befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol im Zustande der Reinheit erhalten wird. Immerhin sind die aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten anschliessenden Krystalle noch ein wenig gelblich gefärbt. Vollkommen rein und blendend weiss erhält man das Tetrabromthiophen, wenn man es destillirt und das Destillat noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Es schießt dann in zolllangen, weissen, stark glänzenden Nadeln an.

Der Schmelzpunkt liegt bei 112° ; der Körper siedet fast unzersetzt bei 326° (corr.)

Die Analyse stimmt auf die Formel C_4Br_4S .

	Berechnet für C_4Br_4S	Gefunden
Br	80.00	79.87 pCt.

Thiophensulfosäure. $C_4H_3S---SO_3H$.

Die Gewinnung des thiophensulfosauren Bleies aus Theerbenzol ist bereits in der ersten Abhandlung beschrieben.

Aus dem Bleisalz erhielten wir die freie Sulfosäure durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der filtrirten

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1465.

Lösung. Es hinterblieb eine zerfliessliche, krystallinische Masse von sehr stark sauren Eigenschaften. Bei der trocknen Destillation liefert sie reines Thiophen. Das

Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S---SO_2---Cl$,

erhält man genau nach demjenigen Verfahren, welches zur Gewinnung des Benzolsulfochlorides aus benzolsulfosaurem Natrium führt.

Thiophensulfosaures Natrium wurde gepulvert und mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid verrieben. Sofort trat heftige Reaktion ein. Als diese vorüber, wurde durch gelindes Erhitzen das entstandene Phosphoroxychlorid grösstentheils verjagt und die Masse in kaltes Wasser gegossen, wobei sich reichliche Mengen von Oel abschieden.

Extrahirt man dann mit Aether, so erhält man nach Verdunsten desselben ein gelbes, schweres Oel, das in kaltem Wasser fast unzer setzt bleibt und einen Geruch besitzt, der nicht von demjenigen des Benzolsulfochlorides unterschieden werden kann. Wir haben das Thiophensulfochlorid vorläufig nicht genauer untersucht, sondern es sogleich zu

Thiophensulfamid, $C_4H_3S---SO_2---NH_2$,

verarbeitet. Das Sulfochlorid wird mit Ammoncarbonat zerrieben, unter zeitweiligem Erwärmen, bis die Masse ganz fest geworden. Man wäscht dann mit kaltem Wasser aus, löst in heissem auf, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei von feinen, weissen Krystallen. Wird dieses Produkt abgesaugt und nochmals umkrystallisirt, so erhält man das Sulfamid rein. Die Analyse bestätigte die Formel $C_4H_3S---SO_2---NH_2$.

	Berechnet für $C_4H_3S_2O_2---NH_2$	Gefunden
N	8.58	8.68 pCt.
S	39.26	39.24 »

Es schmilzt bei 141° und ist dem Benzolsulfamid äusserst ähnlich.

Thiophennitril, $C_4H_3S---CN$.

Zur Umwandlung der Thiophensulfosäure in die entsprechende Carbonsäure bedienen wir uns der Methode von Merz. Destillirt man thiophensulfosaures Kalium mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz, so erhält man ganz wie bei Anwendung eines benzolsulfosauren Salzes ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber im Erfolg dieser Operation. Während bei der Benzolsulfosäure die Ausbeute eine sehr bedeutende ist, bildet sich hier nur wenig Nitril. Ein erheblicher Theil des Salz-

gemisches verkohlt und das Destillat enthält viel zurückgebildetes Thiophen. Das Thiophennitril siedet bei ca. 190° (Siedepunkt des Benzonitrils 191°). Sein Geruch ist dem des Benzonitrils sehr ähnlich und erinnert kaum an den von Schwefelverbindungen.

Das rohe Thiophennitril wurde mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen und darauf mit alkoholischem Kali 4 Stunden lang gekocht. Die Verseifung geht glatt vor sich. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle erwärmt, filtrirt und angesäuert. Die Säure fällt grossentheils aus, der Rest wird mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die neue Carbonsäure, die

Thiophensäure, $C_4H_3S-CO_2H$,

in krystallisirtem Zustande.

War schon die Analogie der bisher beschriebenen Thiophenverbindungen mit den entsprechenden Benzolderivaten eine auffallende, so wirkt die Aehnlichkeit, welche die Thiophensäure in allen ihren Eigenschaften mit der Benzoësäure zeigt, geradezu überraschend.

Ihre Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser, ihr Geruch, ihr beissender Geschmack gleichen ganz den correspondirenden Eigenschaften der Benzoësäure. Bei der Destillation verbreitet sie dieselben, zum Husten reizenden Dämpfe wie Benzoësäure.

Am auffallendsten zeigt sich indessen die Aehnlichkeit beider Säuren bei der Sublimation. Die hierbei auftretenden Erscheinungen, die Art des Sublimirens, sowie Form und Glanz des erhaltenen leichten Sublimates, gleichen den bekannten, für die Benzoësäure charakteristischen Erscheinungen so vollkommen, dass sicher kein Chemiker zögern würde, ein ihm vorgelegtes Präparat von sublimirter Thiophensäure für Benzoësäure zu erklären. — Als Unterschiede von der Benzoësäure seien hervorgehoben der etwas stärker saure Geschmack der Thiophensäure und der Umstand, dass sie bei der Destillation eine, allerdings nur geringfügige Zersetzung erleidet.

Thiophensäure ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, schmilzt bei 118° und siedet bei 258° (corr.).

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4H_3S-CO_2$	Gefunden
S 25.00 .	24.89 pCt.

Zur näheren Charakterisirung der Säure stellten wir ihr Calcium- und Silbersalz dar.

Thiophensaures Calcium.

Dieses in schönen, atlasglänzenden Spiessen, ganz wie Calciumbenzoat krystallisirende Salz erhielten wir durch Zerreiben der Thiophencarbonsäure mit Kalkmilch. Der Ueberschuss an Kalk wurde

erst durch Filtration und nachher durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme entfernt. Dann wurde die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers machten wir die Beobachtung, dass das Kalksalz mit $2\frac{3}{4}$ Molekülen Wasser krystallisiere. Diese ungewöhnliche Zusammensetzung veranlasste uns, den Versuch zu wiederholen, allein wir erhielten bei einem zweiten neu dargestellten Präparate das gleiche Resultat. Das erste Präparat war lufttrocken, das zweite hatte Tage lang im Exsiccator über Chlorcalcium gestanden. Beide ergaben genau den gleichen Wassergehalt. Wir müssen daher die Zusammensetzung $(C_4H_3S \cdot CO_2)_2Ca + 2\frac{3}{4}H_2O$ oder, was damit identisch ist. $4(C_4H_3S \cdot CO_2)_2Ca + 11H_2O$ trotz ihrer Abnormität als festgestellt ansehen.

	Berechnet	Gefunden	
		I. Präparat	II. Präparat
H ₂ O	14.41	14.40	14.20 pCt.

Die Calciumbestimmung im entwässerten Salze ergab:

	Ber. für $(C_4H_3SCO_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	13.6	13.2 pCt.

Das Silbersalz,

aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat gefällt, ist ein lichtbeständiger Niederschlag von der Formel $C_4H_3 \cdot S \cdots CO_2 Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	46.10	45.16 pCt.

Frisch gefällt ist es in Wasser ziemlich löslich, nach dem Trocknen wird es von Wasser kaum mehr aufgenommen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt und zwar einerseits mit Bezug auf die weiteren Derivate des Thiophens, zumal die Farbstoffe, welche dasselbe mit Phenylglyoxylsäure und deren Derivaten giebt, andererseits in Rücksicht auf die schwefelhaltigen Beimengungen, welche sich in den höheren Kohlenwasserstoffen und Phenolen des Theers finden. Für heute sei noch mitgeteilt, dass wir solche im Toluol und Xylol nachgewiesen haben, und dass sich aus reinstem Handelstoluol eine bei 110° siedende Schwefelverbindung gewinnen lässt, welche die Laubenheimer'sche Reaktion — die ein wirklich reines Toluol nach unseren Beobachtungen nicht giebt — in ausgezeichneter Weise zeigt. Da es mit Hilfe dieses Körpers wohl endlich gelingen wird, des hierbei entstehenden, bisher räthselhaften Farbstoffes habhaft zu werden, so haben wir auch diesen in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Endlich beschäftigen wir uns

mit der Untersuchung eines stickstoffhaltigen, in den flüchtigen, aromatischen Theerkohlenwasserstoffen vorkommenden Körpers, der mit Isatin und Phenanthrenchinon schon auf Zusatz wässriger Säuren, (HCl, H₂SO₄), prächtige Farbstoffe liefert, und sind es zumal diese letzteren, deren Studium uns in Anspruch nimmt.

Zürich, Juli 1883.

404. Victor Meyer und T. Sandmeyer: Künstliche Bildung des Thiophens.

(Eingegangen am 14. August.)

Leitet man Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel, so bilden sich reichlich Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer kleine Mengen eines Oels enthält, das in allen Reaktionen mit dem Thiophen völlige Uebereinstimmung zeigt. Das Gas wurde, nachdem es den siedenden Schwefel passirt hatte, durch heisses Wasser geleitet und dann abgekühlt, wobei sich das gebildete Oel condensirte. Mit Alkohol gewaschen und im Wasserbade überdestillirt, zeigte es folgende Reaktionen: Mit Isatin und Schwefelsäure gab es die Indopheninreaktion in ausgezeichneter Weise. Mit Benzoylcyanid und Schwefelsäure bildete es den prächtigen, von Claisen beobachteten Farbstoff, und mit Phenylglyoxylsäure und Metaazophenylglyoxylsäure gab es in nicht minder vollkommener Weise die Reaktionen von Claisen und von Thompson.

Das angewandte Aethylen war in üblicher Weise aus Weingeist und Schwefelsäure bereitet und durch Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen; das Acetylen war aus Aethylenbromid gewonnen und enthielt daher eine kleine Beimengung von Bromvinyl.

Zürich, im Juli 1883.

405. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone.

(Eingegangen am 14. August.)

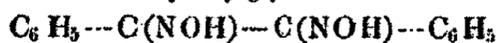
1. Benzil.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil sind schon mehrere Versuche veröffentlicht worden. M. Wittenberg und V. Meyer¹⁾ haben über ein Monoisositrosoderivat, C₁₂H₁₁NO₂ berichtet, ferner V. Meyer²⁾ und ich über ein Diphenylglyoxim,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1616.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Bezüglich letzterer Verbindung habe ich noch mitzutheilen, dass sie nicht die einzige dieser Zusammensetzung ist, die sich aus Benzil erhalten lässt. Unter anderen Versuchen zur Darstellung des Diphenylglyoxims habe ich auch einmal Benzil mit der entsprechenden Menge salzsaurem Hydroxylamin, Weingeist und einer kleinen Menge Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf $170^{\circ}C$. erhitzt. Nach dieser Zeit enthielt das Rohr eine klare, blassgelbe Flüssigkeit, aus der sich nur geringe Mengen Chlorammonium abgeschieden hatten. Nach dem Oeffnen des Rohrs, wobei ein nicht unbedeutender Druck, hervorgerufen durch entstandenes Chloräthyl, beobachtet wurde, versetzte ich die Flüssigkeit mit Wasser. Hierbei schied sich ein weisser Körper aus, der aus heissem wässrigen Weingeist umkrystallisirt in schönen weissen Nadeln erhalten wurde. Dieselben besaßen den Schmelzpunkt $206^{\circ}C$. und waren in Alkohol leicht löslich. Zwei vollständige Analysen, unternommen mit Substanz von verschiedenen Darstellungen überzeugten mich, dass hier ein Isomeres des früher beschriebenen Diphenylglyoxims



vorlag.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	70.03	69.56	70.00 pCt.
H	4.95	5.16	5.00 »
N	11.41	11.38	11.67 »

Die Verbindung, die ich β -Diphenylglyoxim nennen will, unterscheidet sich von dem α -Diphenylglyoxim durch den niedrigeren Schmelzpunkt (die α -Verbindung schmilzt erst bei $237^{\circ}C$.), durch das Aussehen, sowie durch die weitaus grössere Löslichkeit in Alkohol. Um den grossen Unterschied der Löslichkeit sicher zu constatiren, habe ich folgenden Versuch angestellt:

Je 1 Gewichtstheil der beiden Verbindungen wurde mit 20 Volumen Alkohol am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht, worauf die beiden Gefässe in Wasser von der Temperatur 19° gestellt wurden. Die α -Verbindung löste sich beim Kochen nur zum kleinsten Theile auf, nach dem Erkalten war eine Abnahme der verwendeten festen Substanz nicht zu bemerken. Das β -Diphenylglyoxim hingegen löste sich beim Kochen vollständig, und beim Erkalten schied sich gar nichts von der gelösten Substanz aus. Dieser Versuch beweist unzweideutig die totale Verschiedenheit der beiden Substanzen.

Das β -Diphenylglyoxim lässt sich auch aus der α -Verbindung erhalten, und zwar auf folgende Weise: Die α -Verbindung wird mit Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen, und dieses auf 180° erhitzt. Man erhält so eine klare, fast farblose Flüssigkeit, die beim Ein-

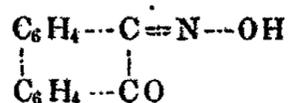
dampfen weisse Nadeln ausscheidet, die am Schmelzpunkt 206°, sowie durch eine Stickstoffbestimmung (es ist dies die unter II. angeführte) als β -Diphenylglyoxim erkannt wurden.

Was die sonstigen Eigenschaften des β -Diphenylglyoxims anbelangt, so ist dasselbe in Aether, sowie, wenn auch nur spärlich, in heissem Wasser löslich. Starke Natronlauge löst die Verbindung auf, ebenso Ammoniak. Letztere Lösung giebt mit Silbernitrat eine gelbliche Fällung, die sich im Lichte rasch schwärzt.

Worin die Isomerie der beiden Diphenylglyoxime begründet ist, lässt sich nicht leicht erklären. Derartige Isomeriefälle bei Körpern der Benzoïngruppe sind schon mehrfach beobachtet, so die beiden Hydrobenzoïne, die Tolandichloride etc.

2. Phenanthrenchinon.

Wird Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol eine Stunde lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, so erhält man eine Lösung, die beim Erkalten feine orange-gelbe Nadeln ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man kleine büschelförmig gruppirte Nadelchen von rein goldgelber Farbe. Diese sind, wie die Analyse ergeben hat, ein Monoisotonitrosoderivat des Phenanthrenchinons $C_{14}H_9NO_2$, ein Körper, dem wohl die folgende Constitutionsformel zukommt:



	Gefunden	Berechnet
C	75.57	75.34 pCt.
H	4.78	4.04 »
N	6.18	6.28 »

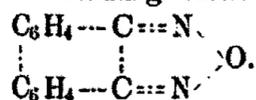
Der Körper ist in heissem Weingeist leicht löslich. Von kochender Natronlauge wird er zu einer grünen Flüssigkeit gelöst, aus welcher Essigsäure grüne Flocken ausfällt. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, die ihn mit blutrother Farbe löst. Auf Wasserzusatz scheidet diese Lösung den ursprünglichen gelben Körper aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 158° C.

Um zu untersuchen, ob auch das zweite Sauerstoffatom im Phenanthrenchinon durch die Oximidogruppe ersetzbar ist, habe ich die Monoisotonitroverbindung mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Alkohol und etwas Salzsäure in Röhren eingeschmolzen, und diese Mischung mehrere Stunden lang auf 180° C. erhitzt. Die Röhren sind dann mit langen, feinen, braungelben Nadeln erfüllt. Nach dem Absaugen der dunkelbraunen Mutterlauge werden sie zur Entfernung

von Salmiak mit Wasser gewaschen und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man lange, blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 181° C. Diese zeigen nicht mehr die Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure, auch sind sie nicht in Natronlauge löslich. Der neue Körper sollte seiner Bildungsweise nach ein Dioximidoderivat des Phenanthrenchinons $C_{14}H_{10}N_2O_2$ sein. Wie aber die Analyse zeigte, ist diese Verbindung nicht entstanden, sondern eine, welche um die Elemente des Wassers ärmer ist, also die Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O$ besitzt.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_8N_2O$	$C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	75.85	76.36	70.59 pCt.
H	3.86	3.64	4.21 »
N	12.31	12.74	11.77 »

Die Constitution der Verbindung dürfte die folgende sein:



Es wird sich wohl zuerst eine Dioximidoverbindung gebildet haben, ein Diphenylenglyoxim, das dann durch Wasserabspaltung in das Anhydrid von der oben angeführten Constitution übergeht.

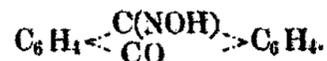
3. Anthrachinon.

Während Pheuanthrenchinon sehr leicht mit Hydroxylamin reagirt, verhält sich sein Isomeres, das Anthrachinon total verschieden. Ich habe Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Weingeist mit und ohne Salzsäurezusatz wochenlang am Rückflusskühler gekocht, ohne irgend eine Einwirkung zu erzielen. Erst im zugeschmolzenen Rohr bei stundenlangem Erhitzen auf 180° findet eine Reaktion statt. Der Röhreninhalt hat eine braunrothe Färbung angenommen. Man filtrirt die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Chlorammonium und unangegriffenem Anthrachinon ab, und dampft sie etwas ein, wobei sich abermals eine kleine Menge Anthrachinon abscheidet. Nachdem sie von diesem getrennt ist, verdampft man weiter, wobei sich ein feines, blassrothes Pulver abscheidet, dass durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist rein erhalten wird. Die Analyse desselben bewies, dass es ein Monoisotrosoderivat des Anthrachinons, $C_{14}H_9NO_2$, ist.

	Gefunden	Berechnet
C	75.03	75.34 pCt.
H	4.49	4.04 »
N	6.74	6.28 »

Die Substanz löst sich in Alkohol mit braunrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber. Sie beginnt über 200° zu sublimiren und verflüchtigt sich vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Die Constitution der Verbindung möchte ich durch folgende Formel ausdrücken:



Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, noch eine zweite Oximidogruppe in's Anthrachinon einzuführen.

Versuche mit andern Diketonen und Chinonen sind im Gange. Mit Benzolchinon sind bereits unerwartete Resultate erhalten worden, über die bald berichtet werden soll.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

406. Alfred Fürth: Ueber Isonitrososäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

I. α -Isonitrosovaleriansäure.

Von den Isonitrosoverbindungen der Fettsäuren, Körpern von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NOH})\text{COOH}$ sind bis jetzt drei bekannt. Es sind dies die Isonitrosopropionsäure von V. Meyer und Gutknecht, die Isonitrosobuttersäure von S. Wleügel¹⁾ und die kürzlich entdeckte γ -Isonitrosovaleriansäure von A. Müller.²⁾ Ich habe nun auch das Isomere der letztgenannten Verbindung, die α -Isonitrosovaleriansäure $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(NOH)---COOH}$ dargestellt und zwar nach einer Methode, welche derjenigen zur Darstellung der Isonitrosopropionsäure und der Isonitrosobuttersäure analog war. Als Ausgangsmaterial diente Propylacetessigäther, derselbe wurde mit alkoholischer Natronlösung und Natriumnitrit versetzt, genau nach den Verhältnissen, welche Wleügel für die Gewinnung der Isonitrosobuttersäure vorschreibt. Die Mischung wurde 5—7 Tage sich selbst überlassen. Zur Wiedergewinnung des nicht verseiften Propylacetessigäthers wurde sodann mit Aether extrahirt. Nach der Extraktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine braune ölige Schicht abschied; diese wurde von der darunter befindlichen Flüssigkeit abgehoben, und letztere mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1057.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1617.

Der Rückstand nach dem Verjagen des Aethers wurde mit dem Oel vereinigt und auf flache Schalen gebracht. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatten sich feine büschelförmig angeordnete Nadeln ausgeschieden, die nach dem Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Ligroin von rein weisser Farbe erhalten wurden. Die Analyse ergab, dass hier eine Nitrosovaleriansäure $C_5H_9NO_3$ vorlag.

	Gefunden	Berechnet
C	45.21	45.80 pCt.
H	6.93	6.87 »
N	11.01	10.69 »

Die Säure schmilzt bei $143-144.5^{\circ}C$. unter totaler Zersetzung. Sie ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwieriger in Ligroin und in Wasser. Dass die Säure als Isonitrosoverbindung aufzufassen ist, geht daraus hervor, dass sie analog der Isonitrosopropionsäure erhalten wurde, welche letztere durch die Synthese aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin als eine solche erkannt ist. Die α -Stellung geht aus der Bereitung aus Propylacetessigäther hervor.

Ich habe von meiner Säure das Silbersalz und das Baryumsalz dargestellt. Ersteres wird erhalten indem eine ammoniakalische Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt wird. Es fällt ein weisser Niederschlag, der durch eine Silberbestimmung als nach der Formel $C_5H_8AgNO_3$ zusammengesetzt befunden wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	45.23	45.37 pCt.

Das Baryumsalz wurde aus der Säure mittelst Baryumcarbonat erhalten. Die Analyse des scharf getrockneten Salzes stimmte auf die Formel $Ba(C_5H_8NO_3)_2$.

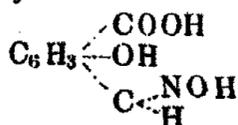
	Gefunden	Berechnet
Ba	34.46	34.51 pCt.

Ich habe auch versucht die Isonitrosovaleriansäure zum entsprechenden Alanin zu reduciren und sie zu diesem Zwecke mit Zinn und Salzsäure behandelt; hierbei erhielt ich einen salzsäurehaltigen Körper vom Schmp. $220-224^{\circ}C$., der beim Behandeln mit Silberoxyd entchlort wurde und in eine Verbindung überging, die feine Schüppchen vom Schmp. $237-240^{\circ}C$. darstellte, offenbar α -Amidovaleriansäure. Die Untersuchung dieser Säure, sowie der Isonitrosovaleriansäure selbst habe ich nicht weiter geführt. Noch bemerke ich, dass neben letzterer Säure auch das Nitrosopropylaceton von Treadwell entsteht, dass letzteres zuweilen sogar überwiegt.

II. Aromatische Isonitrososäuren.

Es war vorauszusehen, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Aldehydsäuren die entsprechenden Isonitrososäuren (Aldoximsäuren) zu erhalten wären. Ich habe in der That aus den Aldehydosalicylsäuren von Tiemann und Reimer die entsprechenden Aldoximsäuren dargestellt. Die Aldehydsäuren wurden genau nach den Vorschriften, welche ihre Entdecker angeben,¹⁾ bereitet. Sowohl die Ortho- als auch die Parasäure wurde mit dem entsprechenden Quantum Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin versetzt und die Lösungen durch 24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein voluminöser, gelblicher Niederschlag herausfiel, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die reine Ortho- resp. Paraaldoximsalicylsäure vorstellte.

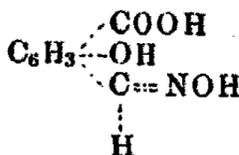
Die Orthoaldoximsalicylsäure



bildet im reinen Zustande schwach gelblich gefärbte Nadelchen und ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193° C. Die vollständige Analyse bewies die empirische Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	53.08	53.09 pCt.
H	3.96	3.86 »
N	7.98	7.77 »

Die Paraaldoximsalicylsäure, der im wasserfreien Zustand die Formel



zukommt, krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Sie sieht der Orthosäure sehr ähnlich, schmilzt bei 179° C. und ist in kochendem Wasser bedeutend schwieriger löslich, als ihr Isomeres. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Wasserbestimmung, durch Stickstoffbestimmungen der wasserhaltigen und durch eine Verbrennung der wasserfreien Substanz constatirt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	8.37	9.04 »
N	7.15	6.80 6.98
		7.03 pCt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1563.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_4$
C	52.75	53.09 pCt.
H	3.96	3.86 »

Genöthigt, meine Arbeit für einige Monate zu unterbrechen, theile ich diese aphoristischen Notizen mit, welche immerhin genügen, um zu beweisen, dass einerseits die Methode der Darstellung von Isonitrososäuren aus Acetessigestern mit salpetriger Säure eine allgemeine ist, andererseits dass Hydroxylamin auf die Aldehydsäuren in derselben Weise, wie auf Aldehyde im Allgemeinen reagirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

407. C. Schramm: Ueber organische Hydroxylaminderivate.

(Eingegangen am 14. August.)

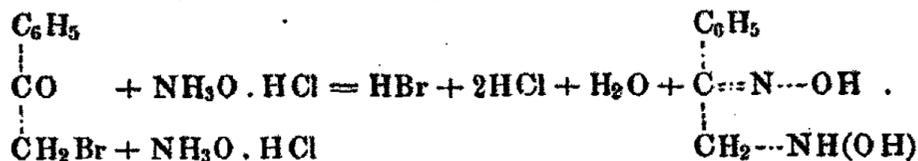
Nachdem die Einwirkung von Hydroxylamin sowohl auf Acetone wie auf Dichloraceton untersucht worden war, schien es von Interesse, seine Einwirkung auf ein monohalogensubstituirtes Keton zu prüfen. Auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer habe ich zu diesem Zwecke Monobromacetophenon gewählt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon.

Monobromacetophenon wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit mehr als zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamins versetzt und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft und mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Das so erhaltene Produkt enthielt Brom und Stickstoff, der Schmelzpunkt verschiedener Proben schwankte zwischen 70° und 150° , es schien demnach sehr unrein. Seine Krystallisationsfähigkeit ist sehr gering, es liess sich dadurch nicht reinigen, bei Destillationsversuchen zersetzt es sich. Durch wiederholtes Waschen mit Benzol erhielt ich es fast rein weiss vom Schmelzpunkt 161° bis 163° . Ganz rein erhält man es, wenn man es in wenig verdünnter Natronlauge löst, mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung ansäuert und wieder mit Aether extrahirt. So gereinigt, schmilzt es bei $162\text{--}163^\circ$ und ist ganz bromfrei. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_8H_{10}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	57.89	57.86	pCt.
H	6.02	6.22	»
N	16.87	16.87	»

Der Körper bildet sich demgemäss nach der Gleichung:



Auffallend bei dieser Umsetzung ist es, dass dabei Bromwasserstoff in salzsaurer Lösung abgespalten werden muss, um den Eintritt des Hydroxylaminrestes an Stelle eines Halogenatoms zu ermöglichen. [Durch Einwirkung alkalischer Hydroxylaminlösung auf Monobromacetophenon entstand eine schmutzige Masse, aus der sich auf keine Weise ein reiner Körper isoliren liess, wahrscheinlich verursacht das Alkali Nebenreaktionen.]

Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Mit concentrirten Säuren erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab.

Ein Silbersalz dieses Körpers wird erhalten, indem man ihn in wenig concentrirtem Ammoniak löst, mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt und den entstandenen, hellgelben, voluminösen Niederschlag rasch unter Lichtabschluss an der Pumpe filtrirt und mit wenig Wasser auswäscht. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt es ein gelbes Pulver dar. Dasselbe enthält ein Atom Silber an Stelle eines Wasserstoffatoms.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}_2$	Gefunden
Ag	39.56	39.84 pCt.

Um für die Fähigkeit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Halogenatoms, mit einem Wasserstoffatom des Hydroxylamins zu reagiren, einen weiteren Beweis zu erbringen, wurde Benzylchlorid mit salzsaurem Hydroxylamin in analoger Weise behandelt, ich erhielt jedoch nur eine geringe Menge einer stickstofffreien Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzylalkohol. Mit alkalischer Hydroxylaminlösung erlangt man indess glatt ein

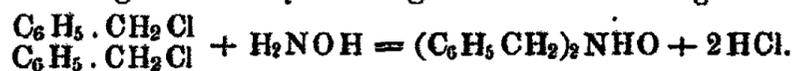
Dibenzylhydroxylamin.

3 g Benzylchlorid, 3 g käufliches salzsaures Hydroxylamin und 6 g kystallisirte Soda wurden in Wasser und Alkohol gelöst und eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Beim Erkalten wird der Kolben von einer milchigen Trübung erfüllt, welche sich nach kurzer Zeit zu feinen, weissen, zolllangen Nadeln sondert, die den Kolben ganz durchziehen. Dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Formel $C_{14}H_{15}NO$.

	Berechnet	Gefunden	
C	78.87	78.49	pCt.
H	7.04	7.06	»
N	6.57	6.55	6.57 »

Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:



Das Dibenzylhydroxylamin schmilzt bei 123° , beim Destilliren zersetzt es sich. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in heissem Wasser, unlöslich ist es in Ammoniak, Natronlauge und Salzsäure.

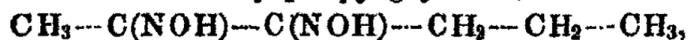
Ein salzsaures Salz dieses Körpers wird erhalten, wenn man trockenes Salzsäuregas auf den in absolutem Aether gelösten Körper einwirken lässt. Es fällt dann als weisses Pulver aus, welches mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2NOH \cdot HCl$	Gefunden
Cl	14.23	14.18 pCt.

Aus den beiden angeführten Reaktionen folgt, dass auch ein an Kohlenwasserstoffreste gebundenes Halogenatom die Fähigkeit hat, mit dem Wasserstoff des Hydroxylamins zu reagiren, es lässt sich erwarten, dass durch analoge Reaktionen eine Anzahl weiterer Hydroxylaminderivate erhalten werden.

In Heft No. 2 dieser Berichte hatte ich unter dem Titel »Ueber Acetoximsäuren« eine Untersuchung über eine Reihe von Körpern veröffentlicht, welche jetzt nach dem Vorschlage von Wittenberg und V. Meyer als Glyoxime bezeichnet werden. Von diesen stellte ich noch einige Homologe und Derivate dar, welche nachstehend beschrieben sind.

Methylpropylglyoxim,



wurde aus Isonitrosopropylaceton durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt in kleinen, spiralig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 168° .

	Ber. f. $C_8H_{13}N_2O_2$	Gefunden
N	19.44	19.02 pCt.

Phenylglyoxim, $C_6H_5-C(NOH)-CH=N-OH$, wurde, analog der Bildung des Methylglyoxims (Acetoximsäure) von V. Meyer und Janny, durch Einwirkung von alkalischer Hydroxylaminlösung auf Dibromacetophenon gewonnen. Das Reaktionsgemisch wurde circa 10 Stunden lang in gelinder Wärme stehen gelassen und nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Es hinterbleibt ein gelblich-weisser Rückstand, welcher in Alkohol und Aether löslich, in Benzol schwerlöslich, in Ligroin unlöslich ist. Aus der ätherischen Lösung lässt er sich durch Ligroin ausfällen als krystallinisches Pulver, ist jedoch so noch unrein. Durch Waschen mit Benzol, oder durch Lösen in Alkali, Ansäuern und nachfolgender Extraktion erhält man das Phenylglyoxim rein. — Es schmilzt bei 152° . Dem oben beschriebenen Körper aus Monobromacetophenon, von dem es sich durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet, ist es sehr ähnlich.

Analyse:

	Ber. f. $C_8H_7N_2O_2$	Gefunden
N	17.07	17.32 pCt.

Phenylglyoximsilber

wird erhalten durch Eintragen von Silbernitratlösung in die concentrirte ammoniakalische Lösung des Phenylglyoxims. Frisch gefällt ist es ein käsiger, weisslichgelber Niederschlag, getrocknet ein graues Pulver. Es entspricht dem »acetoximsauren Silber« von V. Meyer und Janny.

Analyse:

	Ber. für $C_8H_7AgN_2O_2$	Gefunden
Ag	39.85	39.42 pCt.

Von der als »Glyoxime bezeichneten homologen Reihe sind bis jetzt folgende Glieder bekannt:

Glyoxim	$C_2H_4N_2O_2$	F. P. 178°	(M. Wittenberg und V. Meyer.)
Methylglyoxim . . .	$C_3H_6N_2O_2$	— 153°	(Victor Meyer und A. Janny.)
Dimethylglyoxim . .	$C_4H_8N_2O_2$	subl. 215°	C. S.
Methyläthylglyoxim	$C_5H_{10}N_2O_2$	F. P. 170°	Derselbe.
Methylpropylglyoxim	$C_6H_{12}N_2O_2$	— 168°	Derselbe.
Phenylglyoxim . . .	$C_8H_8N_2O_2$	— 152°	Derselbe.
Methylbenzylglyoxim	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	— $180-181^\circ$	Derselbe.
Diphenylglyoxim . .	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	— 237°	(H. Goldschmidt u. V. Meyer.)

Derivate der Glyoxime:

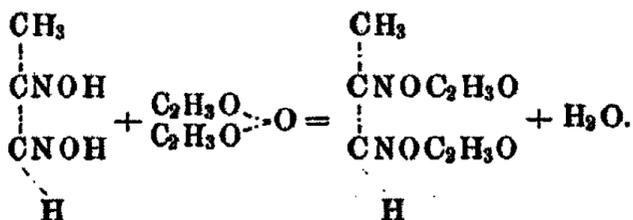
Natriumsalz des Methyläthylglyoxims.

0.35 g Natrium wurden in 4 g absoluten Alkohol gelöst und 1.5 g Methyläthylglyoxim, in absoluten Aether gelöst, dazu gegossen. Es entstand ein käsiger, schön-weisser Niederschlag, welcher mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Er stellte ein Natriumsalz des Methyläthylglyoxims mit einem Atom Natrium dar. (Ich hatte ein Salz mit zwei Atomen Natrium erwartet, die angewandte Menge Natrium entsprach unter dieser Voraussetzung einem Gramm des Glyoxims, den Ueberschuss des letzteren wollte ich mit Aether entfernen.)

Ber. f. $C_6H_9NaN_2O_2$	Gefunden
Na 15.13	15.27 pCt.

Methylglyoximdiacetyläther

wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylglyoxim erhalten. (Chloracetyl bewirkt vollständige Verkohlung.)



Man erhitzt das Methylglyoxim mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid und erhält im gelinden Sieden, bis die Masse anfängt sich zu bräunen. Dann giesst man auf flache Uhrscheiben und lässt diese im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit krystallisirt der Aether in fein verzweigten Nadeln, welche bei 51° schmelzen. Aus Ligroin krystallisirt derselbe in schönen weissen, durchsichtigen Prismen, welche sich jedoch nach einigen Wochen zersetzen, indem sie hohl, undurchsichtig und feucht werden. Beim Erhitzen verpufft der Aether unter Blausäureentwicklung.

Analyse:

Ber. f. $C_7H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 15.05	14.77 pCt.

Methyläthylglyoximdiacetyläther,
 $\text{CH}_3(\text{CNOC}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$,

wird wie der vorhergehende aus Essigsäureanhydrid und Methyläthylglyoxim erhalten. Er krystallisirt in flachen Prismen, aus Ligroin leichter und schöner als der vorhergehende, ebenfalls in durchsichtigen

zersetzlichen Prismen. Diese lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}_3(\text{CNO}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{C}_7\text{H}_7$		
N	13.08	13.29 pCt.

Methylbenzylglyoximdiacetyläther,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CNO}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CNO}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$,

analog den vorigen dargestellt, wird in kleinen weissen Krystallen erhalten, die bei 80° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	10.15	10.46 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

408. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigo- gruppe.

(Vierte Abhandlung.)¹⁾

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen worden, die Stellung des einen nicht im-Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen. Nach vielen Bemühungen ist dies endlich geglückt, und somit ist jetzt der Platz eines jeden Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigenthümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rothe Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

Diese Erkenntniss ist durch das eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls gewonnen worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass dieselben sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die

¹⁾ Dritte Abhandlung: diese Berichte XV, 775.

Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Folgende Tabelle, in welcher die labilen Verbindungen durch das Wort »Pseudo« bezeichnet sind, wird diese Verhältnisse klar machen.

Stabile Form	Labile Form	Existenzfähiges Substitutionsprodukt der labilen Form
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ \quad \\ \text{N} \text{---} \text{COH} \\ \text{Isatin.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ \quad \\ \text{HN} \text{---} \text{CO} \\ \text{Pseudoisatin.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{CO} \\ \text{Aethylpseudoisatin.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---COH} \\ \quad \\ \text{HN} \text{---} \text{CH} \\ \text{Indoxyl.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ \quad \\ \text{HN} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{Pseudoindoxyl.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ \quad \\ \text{HN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{Benzylidenpseudoindoxyl} \\ \text{(Indogenid des Bittermandelöls).} \end{array}$

Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine einwerthige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist eine zweiwerthige erforderlich, weil sonst eine Rückbildung stattfinden kann, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

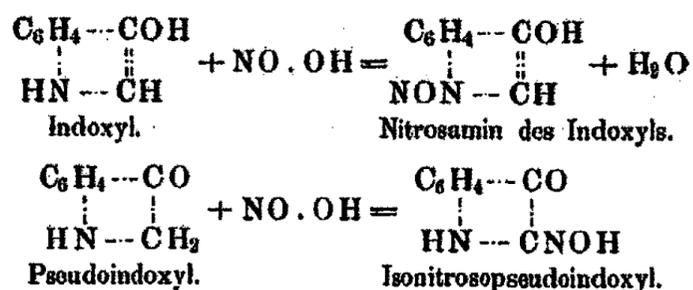


Labile Pseudoindoxylsäure.

Die Abhandlung selbst zerfällt in 4 Abschnitte; aus dem ersten ist besonders die Beschreibung des Aethylpseudoisatins hervorzuheben, in dem zweiten ist das Verhalten der Indogenide und in dem dritten die Natur der Indirubine besprochen. Der vierte beschäftigt sich mit dem Diäthylindigo und enthält ausserdem eine Diskussion über die Constitution des Indigos.

§ I. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl und Indoxylverbindungen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl kann in zweierlei Weise stattfinden, indem entweder der Imidwasserstoff durch NO ersetzt wird oder der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff des durch Umlagerung entstehenden Pseudoindoxyls durch die Isonitrosogruppe, wie folgende Formeln zeigen:



Nitrosamin des Indoxyls.

Säuert man eine mit Natriumnitrit versetzte wässrige Lösung von Indoxyl an, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, welche genau ebenso aussehen wie das auf gleichem Wege aus Aethylindoxyl gewonnene Nitrosamin des Aethylindoxyls. Da beide Körper beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure in gleicher Weise unter Gasentwicklung Indigo geben, so kann kein Zweifel darüber herrschen, dass hier das Nitrosamin des Indoxyls vorliegt.

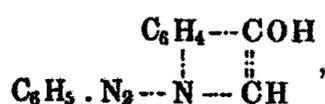
Im Anschluss an diese Substanz sei noch erwähnt das

Phenylazoindoxyl.

Bringt man Indoxyl mit salzsaurem Diazobenzol in verdünnter wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich eine reichliche Menge sehr schwer löslicher rother Nadeln ab. Ist die Flüssigkeit ausserordentlich stark verdünnt, so färbt sie sich nur gelbroth, und es kann dies Verhalten benutzt werden, um kleine Mengen von Indoxyl zu entdecken. In Alkohol ist die Substanz ziemlich löslich und krystallisirt daraus in orangefarbenen dicken Prismen, die einen schönen gelbgrünen Metallglanz zeigen. Sie schmilzt bei 236° unter Zersetzung und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	70.88	70.68	70.76 pCt.
H	4.64	4.79	4.83 »

Der Körper verhält sich wie ein Phenol, löst sich in erwärmter Natronlauge mit rothbrauner Farbe und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung entfärbt und scheidet dann an der Luft Indigo ab, wohl in Folge der Bildung von Indoxyl. Die wahrscheinlichste Formel ist hiernach

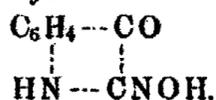


doch bedarf es zur Feststellung derselben noch einer eingehenderen Untersuchung.

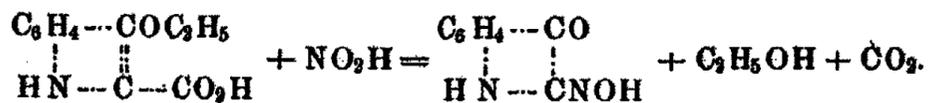
Die beiden eben genannten Verbindungen sind nur flüchtig untersucht worden, weil sie für den Zweck der vorliegenden Abhandlung von untergeordneter Bedeutung sind.

Der eigentliche Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen ist dagegen das mit dem Nitrosamin des Indoxyls isomere

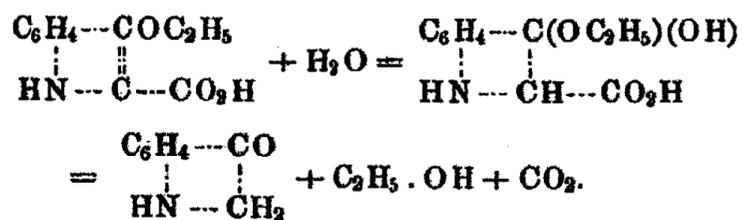
Isonitrosopseudoindoxyl oder Pseudoisatin- α -oxim¹⁾,



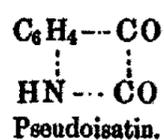
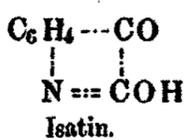
Dieser Körper, welcher sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure bildet, ist unter dem Namen Nitrosoindoxyl schon ausführlich beschrieben worden²⁾. Ein genaueres Studium seiner Aether hat ergeben, dass er zu der zuerst von V. Meyer aufgestellten Klasse von Isonitrosoverbindungen gehört, so dass seine Bildung durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



Dieser Vorgang ist leicht zu verstehen, wenn man sich denkt, dass die Aethylindoxylsäure Wasser aufnimmt und zugleich Kohlensäure und Alkohol abspaltet, wodurch Pseudoindoxyl entstehen muss, welches endlich mit der salpetrigen Säure eine Isonitrosoverbindung liefert:

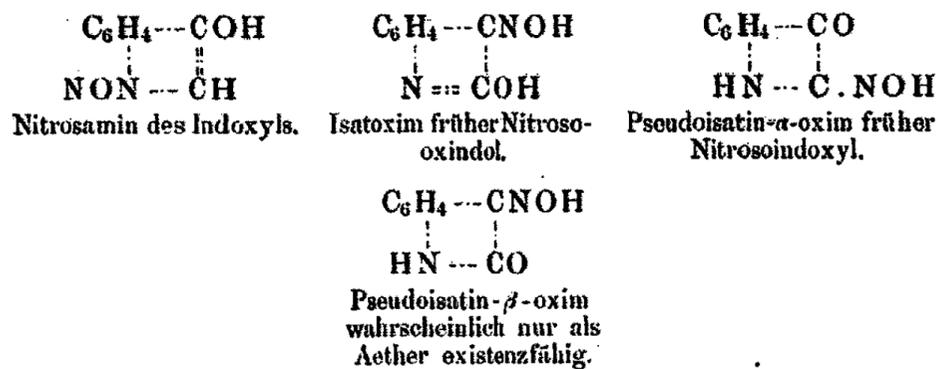


Da von dem Isonitrosopseudoindoxyl nicht weniger als drei Isomere existieren, so wird es zweckmässig sein, dieselben in einer Tabelle zusammenzustellen.



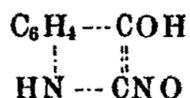
¹⁾ Die Bezeichnung α -oxim bezieht sich auf das erste Kohlenstoffatom vom Stickstoff aus gerechnet.

²⁾ Diese Berichte XV, 782.

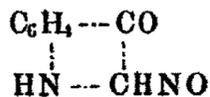


Pseudoisatin- α -äthyloxim.

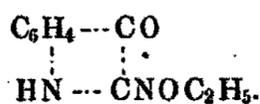
Dieser erste Aether des Pseudoisatoxims bildet sich, wie l. c. angegeben, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung desselben mit Jodäthyl und einem Molekül Natriumäthylat. Da der Aether bei Reduktion und Oxydation ebenso Isatin liefert wie die Muttersubstanz, so kann das Aethyl nicht an die Stelle eines Imidwasserstoffs getreten sein. Wäre ferner das Pseudoisatoxim ein Nitrosoindoxyl von der Formel



so müsste das Aethyl am Sauerstoff des Hydroxyls sitzen und leicht durch erwärmte Salzsäure abspaltbar sein, was nicht der Fall, da die Substanz mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Ebenso wenig kann die Formel



der richtige Ausdruck für die Natur dieser Substanz sein, weil dann das Aethyl an den α -Kohlenstoff treten und eine Verbindung geben müsste, die sich nicht so leicht in Isatin überführen lassen könnte. Es bleibt daher für die Muttersubstanz nur die oben angegebene Formel übrig, und für den ersten Aether die folgende:



Der erste Aether ist, wie schon früher hervorgehoben, noch eine schwache Säure und löst sich in alkoholischem Kali mit violetter, in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit blauer Farbe. Diese Eigenschaft verdankt er dem Imidwasserstoff, da der von der blauen Natriumverbindung abgeleitete zweite Aether die Aethylimido-Gruppe enthält. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$	I.	II.
C	63.15	62.95	62.87 pCt.
H	5.26	5.47	5.54 »

Aethylpseudoisatin- α -äthyloxim.

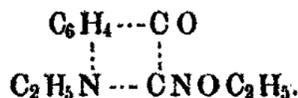
Zur Darstellung des zweiten Aethers wurde eine alkoholische mit Jodäthyl und einem Molekül Natriumäthylat versetzte Lösung des Pseudoisatoxims so lange gekocht, bis das zuerst entstandene Natriumsalz vollständig in Lösung gegangen war. Dann wurde noch ein Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl hinzugefügt und etwa eine halbe Stunde gekocht. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, dass eine herausgenommene Probe von alkoholischem Kali nicht mehr gebläut wird; man destillirt dann den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, und lässt denselben nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Natronlauge verdunsten.

Der zweite Aether wird so in Form gut ausgebildeter, bräunlich gelber Krystalle erhalten, welche sich in heissem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht lösen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet sich die Substanz in gelben Nadeln ab. Sie schmilzt bei 99° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. Von Alkalien wird sie nicht angegriffen, auch nicht von kochender Salzsäure, in der sie sich ohne Zersetzung löst. Auf 130° mit letzterer erhitzt, verharzt sie.

Nach der von Herrn Sapper ausgeführten Analyse besitzt die Substanz die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_2$

	Berechnet	Gefunden
C	66.05	65.68 pCt.
H	6.42	6.55 »
N	12.85	13.13 »

und hat demnach die Formel:



Aethylpseudoisatin.

Isatoxim und seine beiden Aether, Pseudoisatoxim und sein erster Aether, geben alle bei der Reduktion und darauf folgenden Oxydation Isatin; der zweite Aether des Pseudoisatoxims liefert dagegen das dem Aethylisatin isomere Aethylpseudoisatin, weil bei ihm allein das Aethyl an Stickstoff gebunden ist.

Zur Darstellung des genannten Körpers löst man den zweiten Aether in Eisessig und setzt langsam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung Zinkstaub hinzu. Wenn die anfangs gelbe Flüssig-

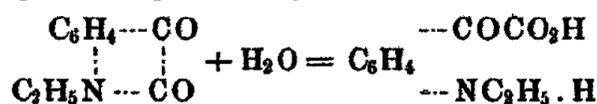
keit farblos geworden ist, verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, fügt Eisenchlorid hinzu und kocht 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten entzieht man der Lösung das gebildete Aethylpseudoisatin durch Aether, wäscht den erhaltenen Auszug mit Sodalösung, und schüttelt ihn dann mit etwas Natronlauge durch, welche die Substanz aufnimmt. Aus dieser Lösung scheidet man sie endlich durch Ansäuern und nochmaliges Extrahiren mit Aether ab, nach dessen Verdunsten sie in Form centimetergrosser, blutrother Krystallplatten vom Aussehen des Azobenzols zurückbleibt. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether etwas schwieriger löslich, und schmilzt bei 95°. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen grösstentheils in bald erstarrenden Oeltropfen ab. Für sich erhitzt verflüchtigt sie sich, wie es scheint unzersetzt, in grünlich gelben Dämpfen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{10}H_9O_2N$ stimmen.

I.	0.212 g	Substanz	gaben	0.531	Kohlensäure	und	0.1063	Wasser
II.	0.2022 g	»	»	0.507	»	»	0.0947	»
III.	0.231 g	»	»	0.577	»	»	0.1083	»
IV.	0.2306 g	»	»	15.9 ccm	Stickstoff bei 0°	und	760 mm	Barometerdruck.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden			
		I.	II. ¹⁾	III. ¹⁾	IV. ¹⁾
C	68.57	68.31	68.39	68.22	— pCt.
H	5.14	5.57	5.20	5.21	— »
N	8.0	—	—	—	7.82 »

In Alkalien löst sich das Aethylpseudoisatin mit gelber Farbe unter sofortiger Bildung eines äthylisatinsauren Salzes auf:



während Isatin bekanntlich zunächst das violette Salz des Isatins und dann erst das gelbe der Isatinsäure liefert. Das Acetylisatin, dem nach der neuen Nomenclatur der Name Acetylpseudoisatin zukommt, verhält sich übrigens genau wie die Aethylverbindung, indem es von Alkalien sofort in acetylisatinsaures Salz übergeführt wird.

Versetzt man die Lösung eines äthylisatinsauren Salzes mit einer Säure, so scheidet sich das Aethylpseudoisatin sofort als ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Isatinsäure ist bekanntlich etwas beständiger und geht erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in Isatin über. Die Acetylisatinsäure ist dagegen voll-

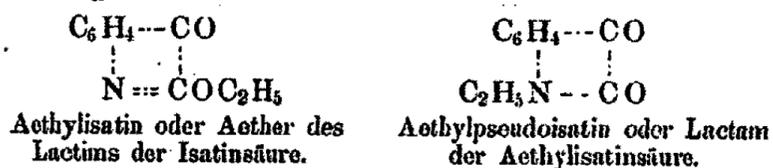
¹⁾ Von Herrn Sapper ausgeführt.

ständig beständig. Es erfolgt also die Bildung des inneren Anhydrides um so leichter, je positiver die Amidogruppe ist.

Von den Salzen der Aethylisatinsäure wurde nur die Baryumverbindung genauer studirt. Man erhält dieselbe durch Lösen des Aethylpseudoisatins in warmem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Einengen der Flüssigkeit in Form rein gelber, seidenglänzender Nadeln, welche 26.24 pCt. Baryum enthalten, während die Formel $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$ 26.42 pCt. Baryum verlangt. Das Silbersalz scheidet sich beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung eines Salzes der Säure in gelben flachen Nadeln ab, die in Wasser etwas löslich sind.

Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert das Aethylpseudoisatin ein mit blauer Farbe in Aether lösliches Indophenin, wodurch dasselbe leicht neben Isatin erkannt werden kann, da das Isatinindophenin in diesem Lösungsmittel absolut unlöslich ist.

Das Aethyl ist im Aethylpseudoisatin sehr fest gebunden, selbst bei 7stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° blieb der grösste Theil unangegriffen, indem nur ein wenig Harz gebildet wurde, während Aethylisatin bekanntlich schon von verdünnten Alkalien in der Kälte verseift wird. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für Untersuchungen auf diesem Gebiete, weil dadurch die Schlüsse, welche Oekonomides und ich aus der Unbeständigkeit des Aethylisatins gezogen haben, ihre experimentelle und definitive Bestätigung finden. Die Formeln der beiden isomeren Aether des Isatins mögen hier noch einen Platz finden:



Da das Aethyloxindol nach den Untersuchungen von Comstock und mir¹⁾ das Lactam der Aethylamidophenyllessigsäure ist, so steht es in einem sehr nahen Zusammenhange mit dem Aethylpseudoisatin,



und man konnte erwarten, dass das Eine sich in das Andere überführen lassen würde. In der That liefert auch das Aethylpseudoisatin bei der Reduktion mit Natriumamalgam, erst in alkalischer dann in saurer Lösung, ein Oel, welches sich ähnlich wie das Aethyloxindol verhält, und andererseits wurde bei der Behandlung des letzteren mit

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1704.

alkalischer Permanganatlösung eine schmierige Masse erhalten, welche ein in Aether lösliches Indophonin gab. Genauere Angaben können indessen hierüber noch nicht gemacht werden.

Ebensowenig scheint sich die Griess'sche Methode zur Darstellung des Aethylpseudoisatins zu eignen, da bei der Behandlung von isatinsaurem Kali mit Jodäthyl hauptsächlich Isatin zurückerhalten wurde, während die kleine daneben entstehende Menge schmieriger Produkte, nach der Indophoninprobe zu schliessen, allerdings Aethylpseudoisatin enthielt.

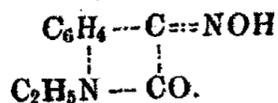
Aethylpseudoisatin- β -oxim.

Bringt man Aethylpseudoisatin in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in verdünntem Weingeist zusammen, so verwandeln sich die rothen Krystalle des ersteren in gelbe Nadelchen eines Oximes, das aus verdünntem Alkohol in gelben, vierseitigen Prismen auskrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass sich nur ein Molekül Hydroxylamin addirt hatte. Die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

C 63.15; H 5.26. Gef. C 62.68; H 5.68.

Der Körper ist also isomer mit dem Pseudoisatin- α -äthyloxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei $160-162^{\circ}$, nachdem vorher schon Erweichung eingetreten. Bei Reduktion und darauf folgender Oxydation entsteht Aethylpseudoisatin. Bemerkenswerth ist, dass das Hydroxylamin an die β -Stellung tritt, da der Körper beim Behandeln mit Schwefelammon nicht wie α -Oximverbindungen Indigo liefert. Der Aether ist demnach das Aethylpseudoisatin- β -oxim:



§. II. Einwirkung von Aldehyden und Ketonensäuren auf Indoxyl.

Säuert man eine mit etwas Aldehyd versetzte wässrige Lösung von Indoxyl mit Salzsäure an, so scheidet sich ein reichlicher gelber, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der äusserst unbeständig ist und sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Lösen in Alkohol unter Grünfärbung zersetzt. Säuren und Alkalien zerstören die Substanz ebenfalls, letztere unter Bildung von Indoxyl.

Genau ebenso verhält sich ein Gemisch der wässrigen Lösungen von Indoxyl und Bittermandelöl, indem Salzsäure damit ebenfalls einen gelben, krystallinischen, unbeständigen Körper erzeugt.

Wendet man dagegen statt der genannten Aldehyde Paranitrobenzaldehyd, Terephthalsäurealdehyd, Anthroxanaldehyd oder Bronztraubensäure an, so erhält man rothe Niederschläge, welche sehr beständig sind. Diese rothen Substanzen gehören einer andern Klasse an, als die gelben unbeständigen, da man auch aus dem Bittermandelöl die entsprechende Verbindung herstellen kann, wenn man dasselbe auf Indoxyl im trocknen Zustande einwirken lässt. Ich werde sie aus später auseinander zu setzenden Gründen Indogenide nennen.

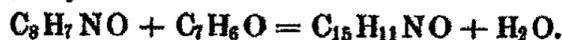
Indogenid des Benzaldehydes.

Erwärmt man ein Gemisch von 7 Theilen trockner Indoxylsäure mit 10 Theilen Benzaldehyd vorsichtig, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwicklung, die bei etwa 110° ihr Maximum erreicht. Wenn dieselbe beendet ist, steigert man die Temperatur auf 120° und behandelt die nach dem Erkalten krystallinisch gewordene Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Bittermandelöls mit Wasserdampf. Der Rückstand wird zuerst aus Alkohol, dann aus Aether unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und liefert so orangegelbe, centimeterlange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176°. Die Substanz löst sich mit gelbrother Farbe leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether, und zeigt in letzterem Lösungsmittel eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure und in Schwefelsäure löst sie sich mit tiefrother Farbe und wird durch Wasser daraus unverändert gefällt. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischen löst sie sich mit grünblauer Farbe, welche auf Alkoholzusatz verschwindet.

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}NO$ entsprechen:

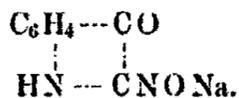
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	81.44	81.15	81.39 pCt.
H	4.97	5.23	5.18 »

Hiernach ist die neue Substanz durch Austritt von einem Molekül Wasser aus Indoxyl und Bittermandelöl entstanden:

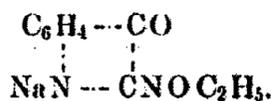


Da nun die salpetrige Säure mit Indoxyl ebenso wie das Bittermandelöl unter Austritt von einem Wasser eine beständige, gelbrothe Verbindung, das Pseudoisatoxim, liefert, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass beide Verbindungen analog constituirt sind. Diese Vermuthung wird durch das Verhalten derselben gegen Natriumäthylat zur Gewissheit erhoben.

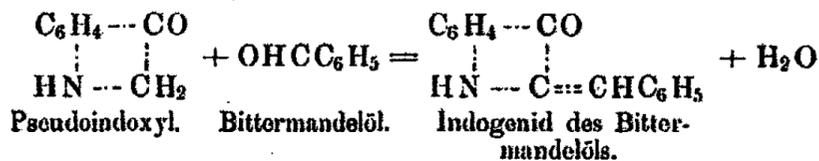
Pseudoisatin- α -oxim löst sich, wie oben angegeben, in Alkalien mit gelbrother Farbe in Folge der sauren Eigenschaften der Isonitrosogruppe unter Bildung des Salzes:



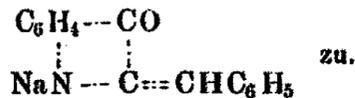
Ersetzt man nun das Wasserstoffatom dieser Gruppe durch Aethyl, so giebt die neuentstandene Verbindung in Folge der schwach sauren Eigenschaften der Imidogruppe mit alkoholischem Natriumäthylat ein blaues Salz, dessen Lösung in Chloroform das Indigospektrum zeigt. Nach der Zusammensetzung des Aethers kommt diesem Salze die Formel zu:



Genau ebenso verhält sich nun das Indogenid des Benzaldehydes, indem es sich in alkoholischem Natriumäthylat mit blauer, das Indigospektrum zeigender Farbe löst, welche auf Zusatz von Alkohol noch etwas leichter als bei oben genannter Verbindung wieder verschwindet. Das Indogenid ist daher unzweifelhaft dem Oxim entsprechend zusammengesetzt:



und dem blauen Salz desselben kommt die Formel



Das Indogenid enthält hiernach ein ketonartiges Carbonyl, welches der Reduktion zugänglich sein muss. Dies ist in der That auch der Fall, die Produkte sind aber so unbeständig, dass ein genaues Studium bisher noch nicht möglich war. Die gelbe Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt, setzt man nun sofort Wasser hinzu, so entsteht eine farblose, gelbgrüne, fluorescirende Lösung; wartet man aber einige Augenblicke länger, so färbt sich der Eisessig wieder gelb, und Wasser scheidet jetzt einen gelblichen, krystallinischen Körper aus, der von dem ursprünglichen verschieden ist. Alkalische Reduktionsmittel wirken ähnlich, und es war auch hierbei eine der Küpe entsprechende Regeneration der ursprünglichen Verbindung nicht bemerkbar. Wahrscheinlich bildet sich hiernach im ersten Stadium der Reaktion ein Benzylindoxyl, welches sich dann weiter verändert.

Indogenid des Paranitrobenzaldehydes.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung von Indoxyl mit einer Lösung von Paranitrobenzaldehyd in Eisessig, so scheidet sich ein rother Niederschlag ab, der zur Entfernung von beigemengtem Aldehyd wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton, in dem er leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich ist, umkrystallisirt wurde. So erhalten, stellt das Indogenid rothe Nadelchen vom Schmelzpunkt 273° dar, welche bei der Analyse mit der Formel $C_{15}H_{10}N_2O_3$ übereinstimmende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.66	67.42	67.45 pCt.
H	3.75	4.13	4.05

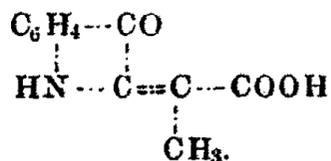


Indogenid der Brenztraubensäure.

Wird zu einer mit Brenztraubensäure vermischten wässrigen Lösung von Indoxyl concentrirte Salzsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet nach kurzer Zeit dunkelrothe Krystalle ab. Zur Reinigung wurde durch die Lösung der Substanz in Ammoniak längere Zeit ein Luftstrom geleitet, und eine geringe Menge von dabei gebildetem Indigo abfiltrirt. Verdünnte Salzsäure scheidet aus der so erhaltenen Lösung das Indogenid in rothen Nadeln ab, welche bei 197° schmelzen. Die Analyse ergab folgende auf die Formel $C_{11}H_9NO_3$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	65.02	64.89	64.82 pCt.
H	4.43	4.67	4.77 „

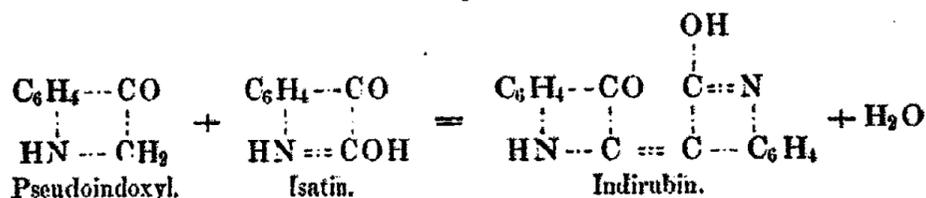
Dieses Indogenid ist daher ebenso wie das des Bittermandelöls durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus 1 Molekül Indoxyl und Brenztraubensäure entstanden, wonach man seine Constitution in folgender Weise ausdrücken kann:



Der Körper löst sich leicht in Aceton und Alkohol und krystallisirt daraus in dunkelrothen Krystallen, er ist eine starke Säure und löst sich mit braunrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien, mit blauer in Schwefelsäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird er reducirt unter Bildung einer farblosen Lösung, welche an der Luft gelb wird und auf Säurezusatz gelbe Flocken fallen lässt.

§. III. Einwirkung von Isatin und Aethylpseudoisatin auf Indoxyl.

Die eben beschriebenen Reaktionen erinnern lebhaft an die Bildung von Indirubin beim Zusammenbringen von Indoxyl mit Isatin. Letzteres verhält sich in so vielen Beziehungen den Aldehyden ähnlich, dass man gewiss nicht fehl geht, wenn man seine Verbindung mit Indoxyl den Indogeniden an die Seite stellt. Man erhält so für die Constitution des Indirubins folgenden Ausdruck:



und es käme ihm demnach der Name Indogenid des Isatins zu.

β -Indogenid des Aethylpseudoisatins.

Das Aethylpseudoisatin giebt mit Indoxyl eine dem Indirubin sehr ähnliche Verbindung. Giesst man eine heisse, wässrige Lösung von Indoxyl in eine ebenfalls erhitzte und mit $\frac{1}{4}$ des Volumens concentrirte Salzsäure vermischte Lösung des Aethylisatins, so färbt sich die Flüssigkeit sofort violett und scheidet braunrothe Nadeln ab. Aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, umkristallisirt, wird die Substanz in Form kupferglänzender Nadeln erhalten, welche in Aeton ziemlich schwer, in Chloroform leichter löslich sind, bei 197—198° schmelzen und sich bei höherer Temperatur in gelbrothen Dämpfen verflüchtigen. Das Pulver ist violett, die Lösung in Chloroform ist in concentrirtem Zustande roth, in verdünntem rosa und zeigt dann einen breiten Streifen in der Mitte des Spectrums.

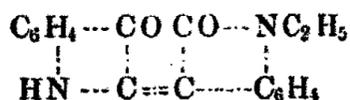
Die Substanz giebt mit Zinkstaub und Alkalien eine Küpe, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Folge der Bildung einer Sulfosäure in Violett umschlägt, kurz sie verhält sich ganz ähnlich wie Indigo.

Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	74.48	74.34	74.25 pCt.
H	4.82	5.08	5.11 »

Was die Constitution derselben betrifft, so könnte man zweifelhaft sein, welches von den beiden Carbonylen des Aethylpseudoisatins bei ihrer Bildung thätig ist. Da indessen bei der Reduktion des letzteren nur das dem Benzol zunächst stehende, dem Carbonyl des Isatins entsprechende in Wirkung tritt und ebenso auch bei der Reak-

tion mit Hydroxylamin, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass bei der Condensation mit Indoxyl das Gleiche der Fall ist. Dem neuen Farbstoff würde daher der Name β -Indogenid des Aethylpseudoisatins zukommen und die Formel:



Die Richtigkeit dieser Formel scheint mir so gut wie bewiesen zu sein, dagegen muss noch ermittelt werden, ob das Indirubin nicht etwa auch eine entsprechende Zusammensetzung besitzt, was durch den Uebergang der Lactim- in die Lactambindung leicht möglich wäre, und ebenso weshalb die Indogenide der Isatine eine Küpe geben, die der andern Substanzen aber nicht.

§ IV. Diäthylindigo.

In der Einleitung zu dieser Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, dass, nachdem die Stellung sämtlicher übrigen Atome im Indigo auf experimentellem Wege bestimmt war, es darauf ankam dem einen Wasserstoffatom seinen Platz anzuweisen. Die Lösung dieses Problems bot grosse Schwierigkeiten dar, da es nicht gelang, Aethyl oder ein Säureradikal direkt in den Indigo einzuführen, indem bei darauf hinielenden Versuchen der Farbstoff entweder gar nicht angegriffen oder in harzige Substanzen verwandelt wurde. Aus diesem Verhalten konnte man indessen nach den auf dem Indigogebiete gemachten Erfahrungen gar keinen Schluss ziehen, da viele Substanzen dieser Familie die Imidogruppe nachgewiesenermassen enthalten, ohne dass ihre Gegenwart durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel constatirt werden könnte. Im Gegentheil machte der Umstand, dass bei dem Fortschreiten unserer Kenntnisse das Isatin die einzige Verbindung blieb, welche die Imidogruppe nicht enthält, es wahrscheinlich, dass auch der Indigo ein Imidokörper sei.

Ich bin daher bei den synthetischen Versuchen, welche zur Beantwortung dieser Frage angestellt wurden, von dieser Ansicht ausgegangen, und habe mich zunächst bemüht, das Aethyl- und das Benzylamidoacetophenon nach einer demnächst zu veröffentlichenden Methode in Aethyl- resp. Benzylindigo zu verwandeln. Als hierbei kein günstiges Resultat erzielt wurde, nahm ich meine Zuflucht zu den oben beschriebenen Derivaten des Pseudoisatins und gelangte endlich von diesem Ausgangspunkte zu einem Indigo, welcher Aethyl an Stickstoff gebunden enthält und dabei doch noch alle Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffes besitzt.

Der zweite Aether des Pseudoisatin- α -oxims kann nämlich durch schwache Reduktionsmittel in Diäthylindigo übergeführt werden, doch

gehört diese Operation zu den unsichersten und schwierigsten in der ganzen Indigochemie. Die besten Resultate gab noch folgende Methode, wobei indessen zu bemerken ist, dass ohne nachweisbaren Grund bald eine gute bald eine sehr schlechte Ausbeute erhalten wurde.

Der Aether wird in Alkohol gelöst und in einer wegen des nothwendigen Luftabschlusses möglichst kleinen und sofort zu verstopfenden Flasche mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniumhydro-sulfid zusammengebracht. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird nach kurzer Zeit hellgelb. Bringt man sie nun mit Luft in Berührung, so färbt sie sich unter starker Erwärmung und Abscheidung von Schwefel roth, ohne eine Spur von Indigo zu bilden, leitet man dagegen — am besten nach halbstündigem Stehen — einen Kohlensäurestrom hindurch, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet Diäthylindigo ab. Das Hindurchleiten der Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtrirt man das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel, kohlen-saurem Ammoniak und Diäthylindigo ab und lässt das mit Ammoniak versetzte Filtrat noch 24 Stunden an der Luft stehen, wobei sich eine weitere Menge des neuen Indigos in blauen Nadeln abscheidet. Dieselben werden zugleich mit dem vorhin erwähnten Niederschlage mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und nach Entfernung von beigemengtem Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Der Diäthylindigo wird so in schönen verfilzten Nadeln von tief blauer Farbe und schwachem Kupferglanz erhalten, welche beim Zerreiben ein rein blaues, auf Druck Kupferglanz annehmendes Pulver liefern.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den nach der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_2$ berechneten vollständig übereinstimmen.

I. 0.1613 g Substanz gaben 0.4439 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.

II. 0.129 g Substanz gaben 0.3566 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.47	75.35	75.38 pCt.
H	5.65	5.57	5.81 „

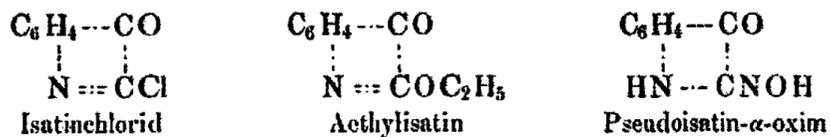
Der Diäthylindigo unterscheidet sich von dem gewöhnlichen sofort durch seine ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Chloroform und Anilin. Aether und Schwefelkohlenstoff nehmen ihn schwieriger auf. Die Lösungen haben eine rein blaue Farbe und zeigen ein Absorptionsspektrum, welches dem des Indigos sehr ähnlich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure schön blau wird. Beim

Erhitzen verflüchtigt er sich in purpurnen Dämpfen, welche sich zu dicken blauen Prismen verdichten. Alkalien und Zinkstaub liefern damit eine Küpe, bei der Oxydation wird Aethylpseudoisatin gebildet. Letzterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass der Farbstoff mit Eisessig und salpetrigsaurem Natron zusammengebracht wurde. Der Indigo löst sich dabei mit gelbrother Farbe, welche offenbar von Aethylpseudoisatin herrührt, da das ätherische Extrakt mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht ein in Aether lösliches Indophenin lieferte.

Diese Reaktion sowohl wie die Bildung aus dem Aethylpseudoisatin- α -äthyloxim durch ein schwaches Reduktionsmittel liefern den unwiderleglichen Beweis, dass in dem Diäthylindigo das Aethyl an Stickstoff gebunden ist.

Bei der Bildung des Diäthylindigos spielen die Aethylgruppen übrigens nur eine passive Rolle, da das nicht äthylirte Pseudoisatoxim nach derselben Methode behandelt Indigo liefert. Die Ausführung des Versuches gelingt am besten, wenn man in eine kochende Lösung der Substanz Schwefelammon eintröpfelt, nach kurzer Zeit findet dann eine reichliche Ausscheidung von Indigo und Indirubin statt.

Ferner ist hervorzuheben, dass zwei andere Körper, das Isatinchlorid und das Aethylisatin bei der Behandlung mit Schwefelammon ebenso Indigo liefern wie das Pseudoisatoxim, und dass die Indigo-bildung nur dann stattfindet, wenn die Reduktion eine gemässigte ist. So liefern die Oxime z. B. keine Spur dieses Farbstoffes, wenn man sie mit Eisessig und Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt und die Lösung dann an der Luft stehen lässt. Offenbar liegt diesen drei Reaktionen etwas Gemeinschaftliches zu Grunde, über das man indessen nach den vorliegenden Thatsachen nur Vermuthungen äussern kann. Ich begnüge mich daher, die Formeln der drei Indigo liefernden Körper neben einander zu stellen:



und darauf hinzuweisen, dass durch die Reduktion derselben Verbindungen entstehen können, welche durch Abspaltung von Salzsäure, Alkohol oder Hydroxylamin die freie Indogengruppe oder auch Indoxyl zu liefern im Stande sind.

Die Constitution des Indigos ergibt sich endlich aus folgenden Betrachtungen:

1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.
2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:



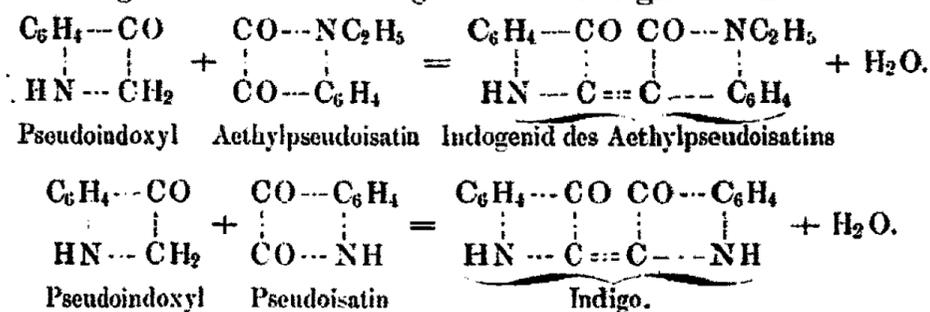
3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft.

5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α -Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β -Kohlenstoffatom des Pseudoisatins.

Der Indigo muss demnach das α -Indogenid des Pseudoisatins sein, wenn auch die direkte Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Aethylpseudoisatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen α -Sauerstoffatoms nicht ausführbar ist.

Folgende Zusammenstellung wird das Gesagte klar machen:



Man kann hiernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweierthigen Gruppe $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ | \\ \text{HN---C} \quad \text{C} \quad \text{---} \end{array}$ betrachten, die ich deshalb Indogen nennen will, während der Name »Indogenide« solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweierthige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molekül enthalten.

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften des Indigos genügt diese Annahme vollständig, da alle Indogenide, den Azofarbstoffen ähnlich, gelb bis blauroth gefärbt sind, und einige von ihnen blaue Salze liefern, deren Lösungen das Indospektrum zeigen. Man braucht also nur die Hypothese zu machen, dass durch die Verbindung der Indogengruppe mit sich selbst ihre Wirkung auf das Licht so gesteigert wird, wie wir es am Indigo beobachten.

Hrn. S. Oekonomides, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sage ich schliesslich meinen herzlichsten Dank.

409. Adolf Baeyer und Viggo Drewsen: Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Ergänzung der in unserer früheren Veröffentlichung über die Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd¹⁾ enthaltenen nur flüchtigen Beschreibung der Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd theilen wir jetzt folgendes mit.

In der citirten Abhandlung ist schon angegeben, dass man bei der Einwirkung von wenig Barytwasser auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aldehyd eine bei circa 120° schmelzende krystallisirte Verbindung erhält.

Zur Darstellung derselben lässt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit grosser Vorsicht und unter Umrühren eine 2 procentige Natronlauge tropfenweise einfliessen, bis die alkalische Reaction mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in eine Schale und verjagt den Aldehyd durch einen Luftstrom, trägt das Produkt, sobald es krystallinisch geworden, zum Absaugen der wässrigen Flüssigkeit auf einen Thonteller und krystallisirt schliesslich aus reinem Aether um. Die Substanz wird so in Form ziemlich grosser, farbloser, monokliner Prismen erhalten, welche Hr. Professor Haushofer die Güte gehabt hat zu messen. In Alkohol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen erweicht sie bei 120° und schmilzt bei 125° unter Aufschäumen und Entwicklung von Aldehyddämpfen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht auf den erwarteten Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd, sondern auf eine Verbindung desselben mit Aldehyd hinweisen.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_9H_9NO_4$	$C_9H_9NO_4 + C_2H_4O$	I.	II.	III.	IV.
C	55.38	55.23	55.37	55.03	54.93	55.06 pCt.
H	4.61	5.43	5.4	6.14	5.88	5.7 »
N	7.17	5.85	—	—	—	6.2 »

Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen bestätigt, indem dabei, wie oben angegeben, der Geruch nach Aldehyd auftritt. Da dasselbe in wässriger Lösung schon bei 40 bis 50° stattfindet, wurde versucht, den Aldehyd durch Einleiten eines Luftstromes in eine auf die angegebene Temperatur erwärmte Lösung

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

zu entfernen, um so zu dem freien Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd zu gelangen.

Nachdem der Geruch nach Aldehyd vollständig verschwunden war, konnte eine Substanz mit Aether extrahirt werden, welche andere Eigenschaften besitzt, als die ursprüngliche, bisher aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Beide Substanzen geben mit wässrigen Alkalien Indigo; die von Aldehyd befreite verbindet sich mit Bisulfittlösung, röthet fuchsinschweflige Säure und ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach der isolirte Milchsäurealdehyd, während die Aldehydverbindung diese Reaktionen nicht zeigt.

Letztere enthält den Aldehyd übrigens so locker gebunden, dass sie sich nicht nur gegen wässrige Alkalien, sondern auch gegen oxydirende und wasserentziehende Einflüsse ebenso verhält, wie man es nach Analogie des Milchsäureketons von dem isolirten Milchsäurealdehyd erwarten kann, indem nämlich in dem einen Fall die entsprechende Milchsäure, in dem anderen Nitrozimmtaldehyd gebildet wird.

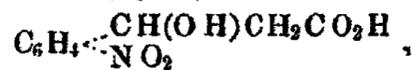
Orthonitro- β -phenylmilchsäure.

In der ersten Mittheilung ist angegeben, dass das Condensationsprodukt durch Behandlung mit Silberoxyd in wässriger Lösung in eine Säure übergeführt wird. Zur Darstellung derselben wendet man indessen besser Alkohol als Lösungsmittel an, weil sich beim Kochen mit Wasser leichter Nitrozimmtaldehyd bildet.

Man erwärmt eine Lösung des Condensationsproduktes in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbad mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Alkalizusatz nicht mehr Indigo giebt. Nun kocht man mit Salzsäure auf, filtrirt von dem gebildeten Chlorsilber ab und extrahirt mit Aether. Beim Verdunsten desselben bleibt eine Krystallmasse zurück, welche saure Eigenschaften besitzt.

Zur Reinigung wurde die Säure in das in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Barytsalz verwandelt, und dies nach dem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt. Das ätherische Extrakt liefert endlich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Säure in Form kurzer, gut ausgebildeter Prismen, welche Hr. Prof. Haushofer gemessen hat.

Die Substanz schmilzt bei 126°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel der Orthonitro- β -phenylmilchsäure,



übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	51.18	51.33 pCt.
H	4.73	4.53 »
N	6.63	6.73 »

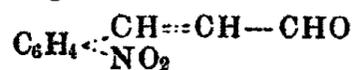
Dass dieser Säure wirklich die angegebene Formel zukommt, geht nicht nur aus ihrer Entstehung bei der Oxydation des aldolartigen Condensationsproduktes, sondern auch aus der Bildung von Orthonitrozimmtsäure beim Erhitzen der Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° hervor. Ferner aus der Identität dieser Säure mit einer Milchsäure, welche Hr. Einhorn aus dem Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Orthonitrozimmtsäure erhalten, in einer gleichzeitig erscheinenden Publikation ausführlich beschrieben und mit unserer Säure verglichen hat.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Säure beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Flüssigkeit liefert unter Bildung eines Farbstoffes, der Indoin zu sein scheint.

Orthonitrozimtaldehyd.

Zur Darstellung dieses Aldehydes wird das Condensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr Indigo liefert, was nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde der Fall ist.

Die heisse, wässrige Lösung des nach dem Verdampfen des Anhydrids erhaltenen Produkts setzt nach der Behandlung mit Thierkohle beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Nadeln ab, welche zur Reinigung noch einmal aus Aether umkrystallisirt wurden. Die Substanz schmilzt bei 127°, löst sich leicht in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	61.01	60.68 pCt.
H	3.95	4.35 »

Der Körper besitzt alle Eigenschaften eines Aldehydes, giebt mit saurem, schwefligsauren Natron eine schön krystallisirende Verbindung, wirkt auf fuchsinschweflige Säure ein, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von Orthonitrozimmtsäure und ist also unzweifelhaft der Aldehyd dieser Säure, was noch weiter dadurch bestätigt wird, dass er bei der Reduktion mit Leichtigkeit Chinolin giebt.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Condensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd in demselben Sinne stattfindet, wie die mit Aceton unter Bildung des Orthonitro- β -phenylmilchsäurealdehydes, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH)CH}_2\text{COH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, welcher indessen dabei eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

410. Alfred Einhorn: Ueber Derivate der Orthonitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

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

In seinen Abhandlungen über den synthetisch hergestellten Indigo hat Hr. Prof. Baeyer die nahen Beziehungen der in der Orthostellung nitrirten Derivate der Zimmtsäure zu diesem Farbstoff festgestellt. Auf Veranlassung desselben unternahm ich, in der Erwartung einige weitere Beiträge zur Chemie des Indigos liefern zu können, die Ausfüllung einer beim Durchforschen dieses interessanten Gebietes bis jetzt noch gebliebenen Lücke, indem ich versuchte von der *o*-Nitrozimmtsäure ausgehend das *o*-Nitrostyrol zu erhalten. Bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure entsteht nämlich nach den Untersuchungen von Simon¹⁾ und Hofmann und Blythe²⁾ nur das eine der drei theoretisch möglichen Nitrostyrole, von dem die Stellung der Nitrogruppe noch nicht ermittelt ist. Die vorläufigen orientirenden Versuche zu dieser Arbeit wurden im hiesigen Laboratorium von Hrn. Hundhausen ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente mir das Bromwasserstoffadditionsprodukt der *o*-Nitrozimmtsäure, die

o-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure.

Man stellt dieselben am zweckmässigsten her, indem man 10 g *o*-Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr circa eine halbe Stunde lang im Wasserbad erwärmt. Schüttelt man das Rohr häufig, so ist nach dieser Zeit sämtliche Nitrosäure in Lösung gegangen, das warme Rohr wird hierauf sofort geöffnet, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachtheilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken kann. Nach dem Erkalten leert man die Lösung desselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

aus; sie scheidet nach einiger Zeit den grössten Theil der gebildeten bromhaltigen Säure ab.

Das Filtrat derselben wird mit Chloroform durchgeschüttelt und mit Wasser versetzt, wobei der Rest der neuen Säure in das Chloroform übergeht. Aus der eingeengten Lösung scheidet sie sich aus. Die so hergestellte Substanz ist durch fremde Beimengungen noch verunreinigt. Man kann sie jedoch leicht rein erhalten durch Extraktion mit siedendem Benzol, in welcher die Verunreinigung äusserst leicht und die *o*-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure nur sehr schwer löslich ist. So gereinigt erhält man sie beim Umkrystallisiren aus Chloroform in schönen, blassgelben Krystallen, welche dem monoklinen System angehören und bei 139–140° unter Zersetzung schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die verlangten Resultate:

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CHBr} \end{matrix} \text{---CH}_2\text{---COOH}$	verlangt:	Gefunden
C	39.42	39.9 pCt.
H	2.92	2.7 »
N	5.11	5.25 »
Br	29.19	28.58 »

Für die neue Säure sind, je nachdem das Bromatom in die α - oder β -Stellung getreten ist, 2 Formeln möglich. Die Analogie mit der Phenyl- β -Brompropionsäure machte es aber sehr wahrscheinlich dass auch sie das Halogenatom am β -Kohlenstoffatom enthält. Anticipirend will ich schon hier bemerken, dass das wirklich der Fall ist und werde bei der Besprechung der *o*-Nitrophenylmilchsäure den strikten Beweis dafür liefern. Die *o*-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Benzol jedoch schwer löslich. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Wasser löst sie sich in geringer Menge; jedoch findet dabei stets eine Zersetzung unter Bildung von Indoxyl statt. Auffallend beständig ist sie gegen concentrirte Schwefelsäure; man kann sie damit kochen, ohne dass sie, abgesehen von einer minimalen Blaufärbung, verändert wird. Im Gegensatz hierzu steht ihre enorm leichte Angreifbarkeit von Alkalien.

Lacton der Orthonitrophenyl- β -Milchsäure.

Behandelt man die Brompropionsäure mit überschüssiger Alkalilauge, so spaltet sich der addirte Bromwasserstoff sofort wieder ab und es wird *o*-Nitrozimmtsäure regenerirt. Neutralisirt man die gebromte Säure aber ganz vorsichtig, so fällt nach kurzer Zeit ein krystallinischer Körper aus. Die beste Methode, welche circa 40 pCt. der angewendeten Bromsäure von dieser neuen Verbindung liefert, besteht in der Behandlung der feingepulverten Substanz mit überschüssiger, kalter Sodalösung. Die klare Flüssigkeit, welche offenbar

das Natronsalz der *o*-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure enthält, färbt sich schnell hellroth und scheidet dann spontan das Reaktionsprodukt aus. Dasselbe wurde getrocknet und dann aus Chloroform umkrySTALLISIRT; ich erhielt es so in hellgelben, monoklinen Krystallen, welche bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

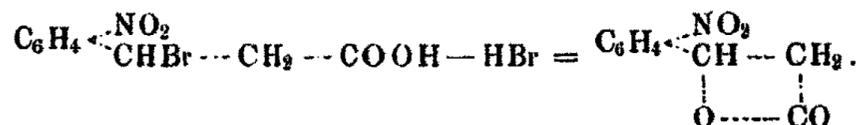
		Gefunden		C ₉ H ₇ NO ₄ verlangt
C	55.35	55.90	—	55.95 pCt.
H	3.87	3.83	—	3.62 »
N	—	—	6.96	72.5 »

Diese analytischen Daten ergeben die empirische Formel C₉H₇NO₄, und da der Körper keine *o*-Nitrozimmtsäure ist liegt hier eine derselben isomere Verbindung vor, welche aus der *o*-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure ebenfalls durch einfache Bromwasserstoffabspaltung entstanden ist.

Legen wir uns nun die Frage vor, welches Wasserstoffatom bei dieser Reaktion mit dem Halogen austritt, so spricht alles dafür, dass es das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist. Hiermit dürfte aber die Frage nach der Constitution des vorliegenden Körpers noch keineswegs erledigt sein, da es recht wohl möglich, dass die neue Verbindung ein polymerer Körper ist, der entstanden sein könnte durch die Einwirkung des Alkalis auf 2 Moleküle der bromhaltigen Säure. In diesem Falle wäre er das richtige Lactid und im Anderen das Lacton der *o*-Nitrophenyl- β -Milchsäure. Meine Bemühungen, die Dampfdichte der Verbindung festzustellen waren vergebliche, da sich die Substanz selbst im Vacuum beim Schmelzen vollständig zersetzt.

Da nach dem Gesagten auf experimentellem Wege die Molekulargröße des neuen Körpers sich nicht bestimmen lässt, habe ich mich bemüht andere Argumente herbeizuschaffen, welche geeignet sein können hierüber einige Anhaltspunkte zu gewähren. Beim sorgfältigen Prüfen derselben gelangt man zu der Ueberzeugung, dass kein zwingender Grund vorliegt, die empirisch gefundene Formel zu verdoppeln. Ich behalte mir vor diesbezügliche theoretische Anschauungen demnächst in den Annalen zu entwickeln, da mich das hier zu weit führen würde. Kurz sei jedoch bemerkt, dass bis jetzt überhaupt noch kein Lactid einer β -Oxysäure bekannt ist, dass das gewöhnliche Lactid sich nur bei höherer Temperatur bildet, und es unwahrscheinlich ist, dass ein Lactid einen niederen Schmelzpunkt (124°) haben sollte als die zugehörige Säure (*o*-Nitrophenyl- β -Milchsäure schmilzt bei 126°). Der gewichtigste Grund jedoch, der die Veranlassung war die Lactidformel zu verwerfen, ist das ungemein leichte Zerfallen der Verbindung unter Bildung von Kohlensäure und Orthonitrostyrol, welches schon beim Kochen mit Wasser eintritt. Nach alledem scheint es den That-

sachen am Besten zu entsprechen, den fraglichen Körper als Lacton aufzufassen. Seine Entstehungsweise würde sich dann durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Die vorliegende Verbindung scheint demnach der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Lactonen zu sein, welche ihren anhydridartigen Schluss zwischen der Carboxylgruppe und dem zweiten Kohlenstoffatom haben und als β -Lactone zu bezeichnen wären.

Die β -Lactone enthalten den von Erlenmeyer¹⁾ und Fittig²⁾ für die Existenz von Lactonen als erforderlich angesehenen Atomring

$\text{C} \begin{array}{l} \text{C} \text{---} \text{CO} \\ \text{C} \text{---} \text{O} \end{array}$ nicht mehr, der in dem von Pinner³⁾ aus der Mesitonsäure hergestellten α -Lacton ebenfalls nicht enthalten ist.

Die Bildung des Nitrolactons ist insofern noch von theoretischem Interesse, als sie die Richtigkeit der von Erlenmeyer für die Entstehung des gewöhnlichen Styrols aus der Phenylbrompropionsäure aufgestellten Hypothese für das Nitrostyrol beweist. Erlenmeyer⁴⁾ erklärt nämlich die Styrolbildung durch die Annahme, dass das in Lösung befindliche Phenyl- β -halogenpropionsaure Natron sich unter Abspaltung von Halogenmetall vorübergehend in ein Lacton verwandelt, welches jedoch, da es nicht existenzfähig ist, im Momente des Entstehens sofort in seine Componenten Kohlensäure und Styrol zerfällt.

Die Thatsache, dass Nitroverbindungen sich besonders gut zum Festhalten von Zwischenprodukten bei Reaktionen eignen, die bei den nicht nitrierten Verbindungen von selbst in zwei Phasen verlaufen, wird bewiesen durch die von Baeyer und Drewsen studirten aldolartigen Condensationsprodukte aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd und Aceton⁵⁾ und durch das neuerdings von Becker erhaltene entsprechende Derivat aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Aceton⁶⁾, während es Claisen⁷⁾ bekanntlich nicht gelungen ist, aus dem gewöhnlichen Benzaldehyd und Aceton einen derartig condensirten Körper herzustellen.

Bei der Einwirkung von Soda auf die *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure entstehen nur in geringer Menge Nebenprodukte, es sind das

¹⁾ Diese Berichte XIII, 305.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 27.

³⁾ Diese Berichte XV, 578.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 305.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2856.

⁶⁾ Privatmittheilung.

⁷⁾ Diese Berichte XIV, 2470.

o-Nitrozimmtsäure, *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure und *o*-Nitrostyrol. Diese Verbindungen finden sich im alkalischen Filtrat vom Lacton vor. Beim Extrahiren desselben mit Aether nimmt dieser das *o*-Nitrostyrol auf; säuert man dann an, so fällt die *o*-Nitrozimmtsäure aus und dem Filtrat lässt sich nun mit Aether die Milchsäure leicht entziehen.

Ueber die Eigenschaften des Lactons ist noch zu bemerken, dass es sich ausser in Chloroform auch in Aceton, Benzol und Eisessig leicht, jedoch nur schwer in Aether und absolutem Alkohol löst und bei der Behandlung mit Alkalien in die entsprechende Oxysäure übergeht.

Was sein Verhalten gegen Wasser bei Siedetemperatur anbelangt, so habe ich oben schon darauf hingewiesen, dass es sich hierbei in Kohlensäure und *o*-Nitrostyrol spaltet. Dieses sind jedoch nicht die einzigen Produkte der Zersetzung. Zunächst ist zu erwähnen, dass die Reaktionsflüssigkeit stets ein wenig sauer reagirt, was vielleicht von geringen Mengen entstandener *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure herrühren mag; ausserdem bildet sich noch Indoxyl und Indigo. Die verschiedenen Produkte dieses complicirt verlaufenden Processes lassen sich auf die einfachste Weise isoliren; man hat nur nöthig die Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdämpfen zu destilliren; hierbei verflüchtigt sich mit diesen ein aromatisch riechendes Oel, das *o*-Nitrostyrol. Im Destillationskolben befindet sich nunmehr neben einer gelbrothen Flüssigkeit nur noch der Indigo, welcher abzufiltriren ist. Dem Filtrat entzieht Aether ein geruchloses, gelbgrün fluorescirendes Oel, welches alle charakteristischen Eigenschaften des Indoxyls zeigt und zumal bei dem Versetzen mit Alkali und nachherigem Schütteln mit Luft reichlich Indigo giebt.

Indigo bildet sich übrigens noch auf den verschiedensten Wegen aus dem Lacton, so z. B. beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Beim vorsichtigen Erhitzen der Verbindung im Reagenrohr sublimirt der Farbstoff in prächtigen Krystallen aus der Schmelze; ein Verhalten, welches lebhaft an die *o*-Nitrophenyloxyakrylsäure erinnert.

Reduktion des Nitro-Lactons.

In Eisessig gelöst lässt sich das Lacton schon bei 0° mit Zinkstaub und Salzsäure reduciren. Uebersättigt man das saure Filtrat mit Ammoniak, so entzieht Chloroform demselben einen durch Verunreinigung noch stark gefärbten Körper, der auf geeignete Weise gereinigt aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 163° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. C_9H_9NO
C	73.62	73.46 pCt.
H	6.30	6.12 »
N	9.45	9.52 »

Es ist also hier — wider Erwarten — nicht das Amidolacton entstanden; der erhaltene Körper ist nichts Anderes als Hydrocarbostyryl. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde es in das bei 104° schmelzende Dichlorehinolin verwandelt.

Diese Entstehungsweise des Hydrocarbostyryls ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Reduktion das Lacton zunächst Amidohydrozimmtsäure bildet, die dann, wie bekannt, in Hydrocarbostyryl und Wasser zerfällt. Zur Bildung der Amidohydrozimmtsäure ist aber ein Ueberschuss des Reduktionsmittels nöthig nichtsdestoweniger habe ich aber bei der Behandlung des Nitrolactons in Eisessig mit der für das Amidolacton berechneten Menge Zinnchlorür ausschliesslich Hydrocarbostyryl erhalten. —

Orthonitrostyrol.

Während bei der Einwirkung kalter Sodalösung auf die ortho-nitrophenyl- β -brompropionsäure das β -Lacton so leicht entsteht, erhält man beim Behandeln derselben mit heisser Sodalösung keine Spur davon, sondern nur das entsprechende Styrol, die Milchsäure und die Zimmtsäure. Trotzdem diese Methode kaum mehr als 10 pCt. der zur Verwendung gelangten Menge gebromter Säure an Styrol liefert, ist sie doch die vortheilhafteste zur Darstellung dieses Körpers.

Trägt man in heisse Sodalösung fein gepulverte *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure ein und destillirt sofort mit Wasserdämpfen, so geht ein eigenthümlich riechendes Oel über, welches sich zum Theil am Boden des Gefässes absetzt, theilweise jedoch im Wasser gelöst bleibt, dem es sich durch Aether entziehen lässt. In eine Kältemischung gebracht, erstarrt das Oel zu einer prächtigen weissen Krystallmasse. Diese Krystalle schmelzen jedoch schon wieder bei ca. $12-13\frac{1}{2}^\circ$.

Die Analyse ergab die für *o*-Nitrostyrol berechneten Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7NO_2$
C	64.76	64.42 pCt.
H	5.35	4.79 »
N	9.41	9.39 »

Das *o*-Nitrostyrol färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure blau. Löst man das Styrol in Chloroform und lässt unter Eiskühlung ebenfalls in Chloroform gelöstes Brom in dasselbe tropfen, so findet eine Reaction statt und nach dem Verdunsten des

Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, welches bald erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist.

Die Krystalle erweichen bei 50° und schmelzen bei 52°; sie sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; eine Brombestimmung ergab, dass hier das *o*-Nitrostyroidibromid, $C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ | \\ CHBr \end{matrix} \text{---} CH_2Br$, vorliegt.

	Gefunden	$C_6H_7NO_2Br_2$ verlangt:
Br	52.24	51.77 pCt.

Orthonitrophenyl- β -Milchsäure.

Neben 10 pCt. Styrol entstehen bei der Zersetzung der gebromten Säure mit heisser Sodalösung ca. 16 pCt. *o*-Nitrozimmtsäure und ungefähr 42 pCt. *o*-Nitrophenyl- β -Milchsäure. Zu letzterer Verbindung gelangt man mit Vortheil auch durch Erwärmen des Lactons mit Barytwasser.

Beim Zersetzen des entstandenen Baryumsalzes mit Salzsäure und nachherigem Ausschütteln mit Aether erhält man die reine Säure. Dieselbe ist in Alkohol und Wasser leicht löslich; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in sechsseitigen prismatischen Täfelchen des monoklinen Systems. Die gelben durchsichtigen Krystalle schmelzen bei 126° und gaben bei der Elementar-Analyse gut stimmende Resultate.

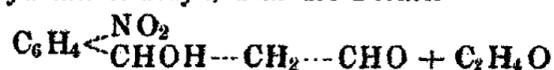
	$C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ \\ CH \end{matrix} . OH \text{---} CH_2 \text{---} COOH$ verlangt:	Gefunden
C	51.18	51.37 pCt.
H	4.73	4.39 »
N	6.63	6.67 »

Die vorliegende Säure ist sehr beständig, und es ist mir auf keine Weise gelungen aus derselben wieder das Lacton herzustellen. Erhitzt man sie im Einschmelzrohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 190°, so spaltet dieselbe Wasser unter Bildung von Orthonitrozimmtsäure ab, ein Beweis dafür, dass in der Säure die Hydroxylgruppe wirklich am β -Kohlenstoffatom sitzt. Durch Erwärmen mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man aus der Milchsäure die *o*-Nitrophenyl- β -Bromwasserstoffsäure wieder, wodurch der genetische Zusammenhang beider direkt bewiesen ist. Behandelt man die *o*-Nitrophenyl- β -Milchsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so findet intensive Blaufärbung durch Indoïnbildung statt. Von den Salzen wurde das schön krystallisirende Natronsalz, das Baryum-, Silber-, Quecksilber-, Blei-, Cadmium- und Kupfersalz hergestellt. Der Methyläther schmilzt bei 51°.

Das in strahlenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Baryumsalz enthält 5.56 pCt. Wasser und 24.87 pCt. Baryum, folglich ist seine Formel



In ihrer Arbeit über »Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd« erwähnen Baeyer und Drewsen bereits die Orthonitrophenyl- β -Milchsäure und in einer mit dieser Mittheilung gleichzeitig erscheinenden Abhandlung führen sie den experimentellen Nachweis, dass ihre Säure, welche sie aus dem Condensationsprodukt von Orthonitrobenzaldehyd mit Aldehyd, dem die Formel



zukommt, erhalten haben, in der That die Orthonitrophenyl- β -Milchsäure ist.

Ich habe die Versuche der HHrn. Baeyer und Drewsen nachgemacht, die Säure isolirt, einige Salze derselben hergestellt und sorgfältig mit der meinigen verglichen. Das Baryumsalz erhielt ich in concentrisch gruppirten Nadeln. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dass es zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

Gefunden	Berechnet für
	$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CHOH} \end{array} \text{--- CH}_2 \text{--- COO} \right)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$
Ba 24.44	24.59 pCt.
H ₂ O 5.64	5.39 »

Das Bleisalz konnte ich in Form krystallisirter Blättchen erhalten, welche starken Fettglanz zeigen.

In der folgenden Tabelle habe ich in der Columne I. die Eigenschaften der von Baeyer und Drewsen, in der Col. II. die der von mir erhaltenen Säure C₉H₈NO₅ zusammengestellt.

	I.	II.
Schmelzpunkt	126°	126°
Krystallform	monokline, sechsseitige Tafeln,	monokline, sechsseitige Tafeln.
Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefel- säure auf 190°	Orthonitrozimmtsäure,	Orthonitrozimmtsäure.
Giebt mit conc. Schwefel- säure erwärmt	Indoïn,	Indoïn.
Das Barytsalz	krystallisirt in Nadeln und enthält 2 Mole- küle Wasser,	krystallisirt in Nadeln und enthält 2 Moleküle Wasser.
Das Bleisalz	krystallisirt in Blätt- chen, zeigt Fettglanz,	krystallisirt in Blättchen, zeigt Fettglanz.

Aus dieser Vergleichung ergibt sich zur Evidenz die vollkommene Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen. Da Baeyer und Drewsen den Beweis erbracht haben, dass ihre Milchsäure die Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom enthält, so ergibt sich auch hieraus, dass die von mir erhaltene Oxysäure sowohl als die Brompropionsäure in der That β -Derivate sind.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilte Methode, welche zur Herstellung eines β -Lactons geführt hat, beabsichtige ich, weiter zu verfolgen, um zu prüfen, ob dieselbe eine allgemeine ist.

Diesbezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

411. Adolf Baeyer und Benno Homolka: Ueber das Chinisatin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Baeyer hat schon vor längerer Zeit das Oxindol durch Ueberführung in eine Nitrosoverbindung, nachherige Reduktion und Oxydation in Isatin verwandelt, und es ist ihm in neuerer Zeit nach einer in diesem Hefte erschienenen Mittheilung gelungen, diesen Körper auf dem nämlichen Wege auch aus dem Indoxyl darzustellen.

Wir haben nun Versuche in der Chinolinreihe angestellt, um nach derselben Methode zu dem Isatin des Chinolins zu gelangen, was auch in der That durch Anwendung des γ -Oxycarbostyrils von Baeyer und Bloem¹⁾ geglückt ist. Dieser Körper liefert nämlich ein Nitrosoderivat, welches den Isatoximen seinem ganzen Verhalten nach entspricht und ebenso wie diese durch Reduktion und nachherige Oxydation in das entsprechende Isatin übergeführt werden kann.

Nitroso- γ -Oxycarbostyryl.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man γ -Oxycarbostyryl in ganz verdünnter Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Molekül) Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemenge nach und nach in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Der entstandene ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in Gestalt orangegelber, kleiner Prismen, welche schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig

¹⁾ Diese Berichte XV, 2151.

und heissem Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

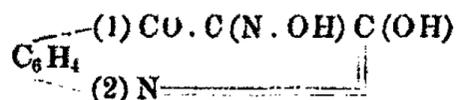
Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen das Nitroso- γ -Oxycarbo-*styril* mit smaragdgrüner, ätzende fixe Alkalien mit rothbrauner Farbe auf.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6N_3O_3$
C	56.53	56.84 pCt.
H	3.30	3.15 „
N	14.68	4.73 „

Mit concentrirter Salzsäure gekocht, zerfällt das Nitroso- γ -Oxycarbo-*styril* in Isatin und Hydroxylamin.

Die grosse Aehnlichkeit des Nitroso- γ -Oxycarbo-*styrils* mit dem Isatoxim und den Pseudoisatoximen, sowohl in Bezug auf Eigenschaften als auch auf Entstehungsweise, macht es wahrscheinlich, dass demselben die Formel



zukommt; indessen wollen wir uns nicht mit Bestimmtheit vor der Beendigung der Untersuchung darüber aussprechen, weil es bei der Verschiedenheit der Festigkeitsverhältnisse nicht gestattet erscheint, ohne Weiteres aus den in der Indolgruppe gemachten Erfahrungen Schlüsse auf das Verhalten der Chinolinreihe zu ziehen.

Reduktion des Nitroso- γ -Oxycarbo-*styrils*.

Die Darstellung eines Amido- γ -Oxycarbo-*styrils* aus der Nitroso-*verbindung* gelang nicht. Als letztere mit Zinkstaub und Eisessig reducirt wurde, bildete sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$, entsprechend einem

Acetyldioxytetrahydrochinolin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Nitroso- γ -Oxycarbo-*styril* unter Erwärmen in Eisessig gelöst und so lange Zinkstaub zugesetzt, bis Entfärbung eingetreten war. Die heisse Lösung wurde vom Zinkstaub abfiltrirt und mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt. Beim Erkalten krystallisirte aus der Lösung das Acetyldioxytetrahydrochinolin in langen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln.

Das Acetyldioxytetrahydrochinolin ist in trockenem Zustande an der Luft beständig, in feuchtem Zustande jedoch oxydirt es sich rasch zu einem violettrothen Farbstoff, der durch Reduktionsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt wird. Das Acetyldioxytetrahydrochinolin löst sich sehr schwer in kaltem Wasser,

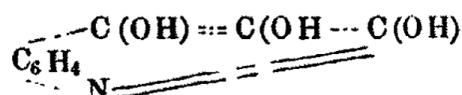
Alkohol und Aether, ziemlich leicht, namentlich beim Erwärmen, in Eisessig; in wenig Alkali löst es sich mit violetter, in überschüssigem mit blauer Farbe. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung in röthlichen Flocken ausgefällt, die allmählich weiss werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$
	I.	II.	III.	
C	63.52	63.63	—	63.76 pCt.
H	6.44	6.29	—	6.28 »
N	—	—	6.71	6.76 »
O	—	—	—	23.18 »
				<u>99.98 pCt.</u>

β - γ -Dioxy carbostyril.

Die Reduktion des Nitroso- γ -Oxy carbostyrils mit Zinnchlorür führte auch nicht zu der erwarteten Amidoverbindung, sondern zu einem Körper von der Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$, welcher möglicher Weise das β - γ -Dioxy carbostyril ist:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Nitroso- γ -oxy carbostyril mit soviel einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure übergossen, dass es sich darin vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auflöste. Die Reaktion ist so heftig, dass das Gemenge zum Sieden kommt. Die Lösung wurde nun mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt, worauf beim Erkalten ein farbloses Zinndoppelsalz auskrystallisirte. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, in Wasser (worin es schwer löslich ist) suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Wurde nun das Filtrat vom Schwefelzinn sofort mit Ammoniak neutralisirt, so färbte sich die Flüssigkeit rasch an der Luft tief blau und liess allmählich einen blauen, indigoähnlichen Körper fallen. Liess man jedoch die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit zunächst so lange an der Luft stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, oder erwärmte man 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdunstenden Wassers auf 90° , oder entfernte man endlich den Schwefelwasserstoff durch Einblasen von Luft in die Lösung, so krystallisirte schon von selbst, ohne Neutralisation mit Ammoniak, das β - γ -Dioxy carbostyril aus der Lösung aus. Zur Darstellung grösserer Mengen der Verbindung erwies sich folgendes Verfahren, welches fast quantitative Resultate giebt, am zweckmässigsten:

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und nun bis zum Erkalten ein rascher Sauerstoffstrom hindurchgeleitet, wobei das β - γ -Dioxy-carbostyryl in grosser Menge auskrystallisirt.

Das β - γ -Dioxy-carbostyryl krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, löst sich sehr schwer in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen geht es bei 260° in einen braunen Körper über, der noch nicht bei 310° schmilzt.

Das Dioxy-carbostyryl löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe, die Lösung entfärbt sich jedoch an der Luft bald unter Abscheidung eines violetten Niederschlages. Versetzt man eine Lösung des β - γ -Dioxy-carbostyryls in Aether-Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge, so erhält man sofort eine massenhafte Abscheidung eines tiefblauen, flockig-gelatinösen Niederschlages.

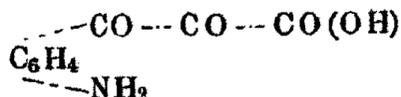
Resultate der Analyse des β - γ -Dioxy-carbostyryls:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_7NO_3$
	I.	II.	III.	
C	60.9	60.9	—	61.01 pCt.
H	4.1	4.3	—	3.95 »
N	—	—	7.8	7.90 »
O	—	—	—	27.11 »
				99.97 pCt.

Chinisatinsäure.

Fein gepulvertes β - γ -Dioxy-carbostyryl wurde mit einigen Tropfen einer salzsauren Eisenchloridlösung angerührt, wobei es eine dunkelblaugrüne Färbung annimmt. Nun wurde noch mehr Eisenchloridlösung zugesetzt und so lange gelinde (auf 70—80°) erwärmt, bis sich Alles zu einer rothgelben Flüssigkeit gelöst hatte, aus der sich beim Erkalten schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen abschieden. Dieselben wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die neue Verbindung erwies sich als eine starke Säure von der Zusammensetzung $C_9H_7NO_4$, entsprechend einer Orthoamidophenylglyoxylameisensäure:



Wir nennen die Säure Chinisatinsäure und schlagen zugleich für das weiter unten zu besprechende innere Anhydrid derselben den Namen Chinisatin vor. Beide Namen sollen andeuten, dass sich die beiden Verbindungen in derselben Weise vom Chinolin ableiten, wie die Isatinsäure und das Isatin vom Indol.

Die Chinisatinsäure löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, aus welchem sie in schwach strohgelben Prismen

krystallisirt; ihre Alkalisalze sind fast farblos und leicht löslich, das Silbersalz ist ein gelbgrüner, sehr leicht veränderlicher Niederschlag.

Erhitzt man eine wässrige Lösung der Säure zum Kochen, so färbt sie sich orangeroth, welche Farbe beim Erkalten der Lösung verschwindet. Es ist diese Erscheinung jedenfalls darauf zurückzuführen, dass die Säure in der Hitze in wässriger Lösung ihr inneres Anhydrid bildet, welches (wie weiter unten angegeben) roth ist, und beim Erkalten wieder Wasser aufnimmt.

Löst man die Säure in Eisessig, reducirt in der Wärme mit Zinkstaub, filtrirt und lässt das Filtrat an der Luft stehen, so scheidet sich alsbald ein indigoblauer, in Wasser, Aether und Chloroform unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff ab, während in der Flüssigkeit ein grüner Körper gelöst bleibt, der in Wasser löslich ist und demselben durch Chloroform entzogen werden kann. Die Farbe beider Substanzen wird von Säuren zerstört, durch Alkalien wieder hergestellt.

Die Analyse der Chinisatinsäure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_4$
	I.	II.	
C	55.6	55.8	55.9 pCt.
H	3.8	3.9	3.6 »
N	—	—	7.2 »
O	—	—	33.1 »
			99.8 pCt.

Erhitzt man krystallisirte Chinisatinsäure kurze Zeit im Luftbad auf 120 bis 125°, so färben sich die Krystalle ohne Formveränderung roth, indem die Säure unter Wasserabgabe in ihr inneres Anhydrid $C_9H_5NO_3$, das Chinisatin, übergeht.

Theoretisch entspricht der Verwandlung der Chinisatinsäure in Chinisatin ein Gewichtsverlust von 9.4 pCt.; der quantitativ ausgeführte Versuch ergab folgende Zahlen:

0.2585 g Chinisatinsäure wurden im Platintiegel bei 125° bis zum constanten Gewicht erhitzt; der Gewichtsverlust betrug
0.0246 g = 9.51 pCt.

Die Elementaranalyse des Chinisatins ergab folgendes Resultat:

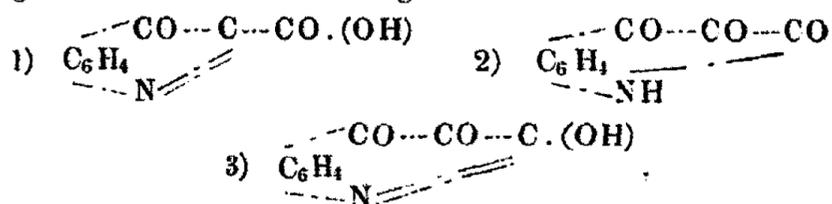
	Gefunden		Berechnet für $C_9H_5NO_3$
	I.	II.	
C	61.7	—	61.7 pCt.
H	3.1	—	2.8 »
N	—	8.2	8.0 »
O	—	—	27.7 »
			100.2 pCt.

Das Chinisatin nimmt mit grosser Leichtigkeit Wasser auf und geht sofort in die Chinisatinsäure über, wenn man es mit Wasser zusammenbringt, eine Umwandlung, die sogar beim Liegen an der Luft nach einigen Stunden stattfindet. In absolutem Alkohol löst sich das Chinisatin ohne Veränderung mit gelbrother Farbe auf; an der Luft entfärbt sich die Lösung unter Wasseraufnahme rasch.

Erhitzt man das Chinisatin über 125° , so färbt es sich dunkel und schmilzt langsam zwischen 255 und 260° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit.

Das Chinisatin löst sich in verdünnter Natronlauge zuerst mit rothgelber Farbe auf, die Lösung entfärbt sich jedoch in wenigen Augenblicken.

In Bezug auf die Constitution des Chinisatins sind von vornherein folgende drei Formeln ziemlich gleich wahrscheinlich:



d. h. das Chinisatin könnte 1) eine Carbonsäure sein oder 2) das Lactam oder 3) das Lactim der Chinisatinsäure.

Zur Entscheidung dieser Frage sollte zunächst der Aethyläther der Chinisatinsäure auf seine Fähigkeit, beim Erwärmen ein inneres Anhydrid zu geben, untersucht werden; doch blieb die Arbeit ohne Erfolg, da der Aether, aus dem Silbersalze in Gestalt eines gelben Oels erhalten, beim Erwärmen an der Luft sofort verharzte.

Ebenso missglückte der Versuch, ein Natriumsalz des Chinisatins zu isoliren. Als das Chinisatin zu diesem Zwecke in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol eingetragen wurde, färbte sich die Lösung zwar im ersten Momente in Folge der Bildung eines Natriumsalzes roth, jedoch schied sich gleich darauf eine ganz andere Verbindung in prachtvollen, langen, indigoblauen Nadeln aus.

Zu günstigeren Resultaten gelangten wir endlich durch die Untersuchung eigenthümlicher Verbindungen, die das Chinisatin mit Anilin und Benzol bildet, und die später ausführlicher beschrieben werden sollen. Dieselben lösen sich nämlich in Alkalien, werden aber durch Kohlensäure wieder ausgefällt, woraus hervorgeht, dass das Chinisatin keine Carbonsäure sein kann. Es bleibt demnach nur die Auswahl zwischen der Formel des Lactams und des Lactims der Chinisatinsäure übrig, welche aber erst nach Untersuchung der Aetherarten getroffen werden kann.

412. A. Schillinger und S. Wiegand: Ueber Anthroxanaldehyd und Anthroxansäure.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem Baeyer durch seine in den Jahren 1879/80 ausgeführten Untersuchungen zu der Ansicht gekommen war, dass alle Orthoamidoverbindungen, welche in der Seitenkette das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form der Alkohol-, Aldehyd-, Aceton- oder Säuregruppe enthalten, unter Wasserabspaltung Glieder der Indol- oder Chinolinreihe zu liefern im Stande sind¹⁾, suchte er auf diesem Wege durch Darstellung des Orthonitrophenyllessigsäurealdehydes zu einer einfachen Synthese des Indols zu gelangen. Da die direkte Nitrierung des Phenyllessigsäurealdehydes wenig Aussicht auf Erfolg hatte, destillirte er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen²⁾ in der Erwartung hierbei den gewünschten Körper zu erhalten, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dass die Phenylloxyacrylsäure unter diesen Umständen Phenyllessigsäurealdehyd liefert. Als jedoch nach diesem Verfahren ganz andere nicht in Indol überführbare Produkte erhalten wurden, veranlasste er den Einen (S) von uns dieselben unter seiner Leitung einer Untersuchung zu unterwerfen, die aber wegen einer Veränderung in der Lebensstellung von diesem nicht vollendet werden konnte. Der Andere (W) hat nun die angefangene Arbeit aufgenommen und so weit gefördert, dass eine Veröffentlichung der gewonnenen Resultate rathsam erscheint, obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Anthroxanaldehyd.

Destillirt man eine Lösung von 1 Theil Orthonitrophenyloxyacrylsäure in 40 Theilen Wasser im Dampfstrom, so geht mit dem Wasser ein gelbliches Oel über, welches zum grössten Theil darin gelöst bleibt. Das ätherische Extrakt des Destillats hinterlässt nach dem Entfernen des Aethers ein Oel, welches aus einer Lösung des Anthroxanaldehydes in Anthranil³⁾ besteht und ersteren entweder sogleich oder nach einigem Stehen in Form gelblicher Krystalle ausscheidet.

Da die Ausbeute an dem neuen Körper hierbei eine geringe ist, wurden sehr viele Versuche zur Ermittlung eines besseren Verfahrens angestellt, welche indessen keinen durchschlagenden Erfolg hatten. Am besten bewährte sich noch folgende Methode.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 123.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2262.

³⁾ Friedländer und Henriquez, diese Berichte XV, 2105.

Eine Lösung von Orthonitrophenyloxyacrylsäure in dem gleichen Gewichte Eisessig wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, dann mit Wasser verdünnt mit Kreide neutralisirt und endlich im Dampfstrom so lange destillirt, bis das Uebergelende nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub nicht mehr eine Rothfärbung zeigt. Der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug des Destillates hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine mit Anthranil durchfeuchtete Krystallmasse von Anthroxanaldehyd, deren Gewicht etwa 10 pCt. der angewendeten Substanz beträgt. Zur Entfernung des Anthranils kocht man dieselbe mit Ligroin aus, in welchem die neue Substanz ziemlich schwer löslich ist.

Aus der heissen Ligroinlösung scheidet sich beim Erkalten der Anthroxanaldehyd in Form langer, gelblicher Nadeln ab, welche einen schwach aromatischen, stechenden Geruch besitzen. Er löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten fast völlig ebenfalls in gelblichen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und reizt dann stark zum Niesen. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72.5, bei vorsichtigem weiteren Erhitzen sublimirt er unzersetzt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_8H_5NO_2$ führen:

	Berechnet	Gefunden
C	65.31	65.34 pCt.
H	3.40	3.54 »

Der Körper ist also mit Isatin isomer.

Der Anthroxanaldehyd zeigt eine Reihe charakteristischer Reaktionen.

Eine Lösung in sehr verdünntem wässrigen Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub bei gelindem Erwärmen intensiv rothviolet.

Kocht man eine wässrige Lösung, welche zugleich Anthranil enthält, wie sie z. B. bei der Darstellung des Aldehydes gewonnen wird, unter Zusatz von viel Eisenvitriol, so scheiden sich feine seiden-glänzende Nadeln von rother Farbe ab, welche durch Lösen in Chloroform von etwas beigemengtem Eisenoxyd getrennt werden können. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine rothe krystallinische Masse, welche kein Eisen enthält, über 215° unter Zersetzung schmilzt und basische Eigenschaften besitzt. Der Anthroxanaldehyd allein zeigt diese Reaktion eben so wenig wie das Anthranil.

Der Anthroxanaldehyd verhält sich endlich in allen Beziehungen wie ein Aldehyd. Er ist leicht löslich in concentrirter Natriumbisulfitlösung und lässt sich daraus erst nach dem Ansäuern mit einer starken

Säure vermittelt Aether ausziehen. Fuchsinschweflige Säure wird beim Schütteln damit intensiv roth gefärbt. Ammoniak wirkt energisch darauf ein, die anfangs klare Lösung trübt sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von farblosen Oeltropfen, die sich allmählich in weisse Flocken verwandeln.

Anilin löst den Aldehyd unter Erwärmung und Bildung eines Oeles, welches in grossen fächerförmigen Krystallen erstarrt, die bei circa 40° schmelzen. Oxydationsmittel verwandeln den Aldehyd in die entsprechende Säure.

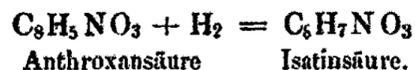
Anthroxansäure.

Der Anthroxanaldehyd wird in wässriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd, oder ammoniakalische Silberlösung oder auch Kaliumpermanganat zu Anthroxansäure oxydirt. Zur Darstellung derselben versetzt man am besten eine abgekühlte Lösung des Aldehydes in sehr verdünnter Natronlauge mit einem Male mit der berechneten Menge einer 4procentigen Permanganatlösung, filtrirt, säuert ganz schwach an und behandelt die Flüssigkeit in der Wärme mit Thierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Anthroxansäure in Form feiner, verfilzter weisser Nadeln ab. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_8H_5NO_3$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	58.89	58.78 pCt.
H	3.07	3.28

Die Säure kann leicht aus Wasser umkrystallisirt werden, da sie in heissem ziemlich, in kaltem fast gar nicht löslich ist. Sie löst sich ferner in Aceton leicht, schwieriger in Eisessig und noch weniger in Benzol und anderen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 190—191°, doch tritt bei dieser Temperatur schon Zersetzung ein. Sie ist eine starke Säure und zersetzt kohlen saure Alkalien schon in der Kälte. Basische Eigenschaften konnten an ihr nicht wahrgenommen werden.

Löst man die Anthroxansäure in verdünntem Ammoniak und fügt unter gelindem Erwärmen eine Eisenvitriollösung hinzu, so erhält man nach dem Abfiltriren des gebildeten Eisenoxyds eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich nach dem Ansäuern Isatin extrahiren lässt. Die Reaktion, welche fast quantitativ verläuft, entspricht folgender Gleichung:



Theoretisches.

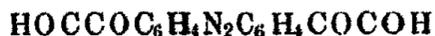
Für die Aufstellung einer rationellen Formel der Anthroxanverbindungen kommen wesentlich zwei Punkte in Betracht, nämlich das Vorhandensein der Aldehyd- und der Säuregruppe, und zweitens die leichte Ueberführung der Anthroxansäure in Isatinsäure durch ein schwaches Reduktionsmittel.

Man könnte hiernach vermuthen, dass die Anthroxansäure nichts anderes als Azophenylglyoxylsäure



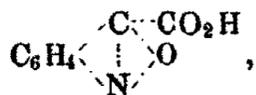
sei, welche eine den Resultaten der Analyse entsprechende Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ besitzt und durch Reduktion in Isatinsäure überführbar sein muss, indessen sprechen mehrere Gründe gegen diese Annahme.

Zunächst ist die Anthroxansäure farblos und in Wasser schwer löslich, während die Azophenylglyoxylsäure der Analogie nach gelb und in Wasser leicht löslich sein sollte. Ferner giebt dieselbe mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure nicht die für die Phenylglyoxylsäure charakteristische rothe Färbung, und endlich ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein Aldehyd von der Zusammensetzung



die Eigenschaften des Anthroxanaldehydes, mit Wasser leicht flüchtig und darin schwer löslich zu sein, besitzen würde.

Nimmt man dagegen die Molekulargrösse der Anthroxansäure halb so gross an, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Vorhandenseins der Carboxylgruppe und der Ueberführung in Isatin als einfachster Ausdruck der Constitution die Formel,



welche zugleich die einzig mögliche ist, wenn man den vorhandenen Analogien Rechnung trägt. Diese Formel, welche die Anthroxansäure an die Seite der Isatogensäure stellt, erklärt in der That sowohl ihre Entstehung als auch ihr Verhalten auf's Beste.

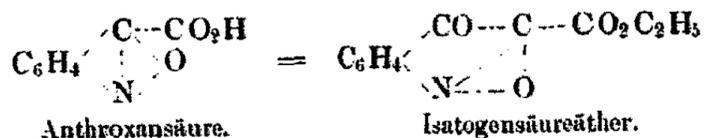
Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure sollte beim Destilliren mit Wasser eigentlich entsprechend dem Verhalten der nichtnitrirten Verbindung Orthonitrophenylessigsäurealdehyd geben. Da man nun aber aus Baeyer's Untersuchungen weiss, dass die in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe mit grosser Energie auf eine in Umbildung begriffene Seitenkette einwirkt, so ist es nicht zu verwundern, dass in diesem Falle das an und für sich ziemlich labile CH_2 des Phenylessigsäurealdehydes unter diesen Umständen angegriffen und durch eine mit Wasserabspaltung verbundene Verschmelzung mit der Nitro-

gruppe in die von Baeyer Carbazoxygruppe genannte Form übergeführt wird:



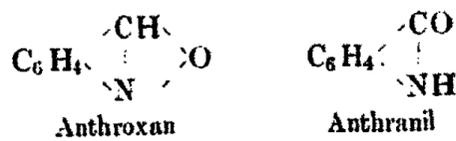
Orthonitrophenyllessigsäurealdehyd. Anthroxanaldehyd.

Die Anthroxansäure würde sich demnach von der Isatogensäure nur dadurch unterscheiden, dass die Carbazoxygruppe das eine Mal das erste, das andre Mal das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette enthält:

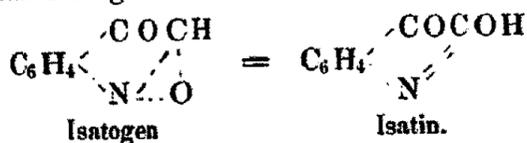


Das Verhalten der Anthroxansäure stimmt mit dieser Annahme vollständig überein, indem sie ja durch gelinde Reduktionsmittel in ähnlicher Weise reducirt wird wie der Isatogensäureäther.

Grosses Interesse würde nach dem Gesagten die Abspaltung von Kohlensäure von der Anthroxansäure haben, da man erwarten könnte, dadurch zu dem freien Anthroxan zu gelangen. Leider missglückten aber alle in dieser Richtung angestellten Versuche, indem sowohl beim Erhitzen mit Wasser auf 200° als auch beim Destilliren mit Kalk eine tief eingreifende Zersetzung stattfand. Ob ein solches Anthroxan, welches nach den Untersuchungen von Friedländer und Wieügel mit Anthranil isomer sein müsste:



überhaupt existenzfähig ist, erscheint sehr fraglich, da es ebensowenig gelungen ist, das freie Isatogen darzustellen, und das gleichzeitige Auftreten des Anthranils bei der Darstellung des Anthroxanaldehydes es wahrscheinlich macht, dass das Anthroxan sich ebenso zu Anthranil umlagert wie das Isatogen zu Isatin.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

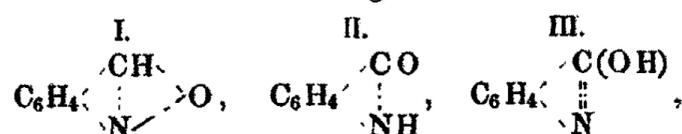
413. Paul Friedländer und S. Wiefügel: Zur Constitution des Anthranils.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem durch die vorstehende Untersuchung der nahe Zusammenhang festgestellt war, welcher zwischen dem Anthranil, C_7H_5NO , dem Reduktionsprodukt des Orthonitrobenzaldehyds¹⁾, und der Anthroxansäure, $C_7H_4NO \cdot COOH$, besteht, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob letztere Verbindung nicht auch auf synthetischem Wege aus Anthranil darstellbar sei.

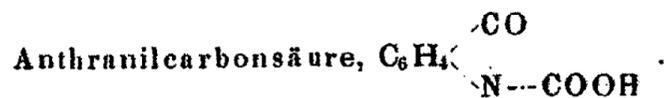
Von den drei für Anthranil möglichen Strukturformeln,



gestattet nur die erste die Bildung von Anthroxansäure bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Anthranil. Bei Zugrundelegung der zweiten liess sich die Entstehung einer isomeren Anthranilcarbonsäure vorhersehen, während bei Annahme der dritten die Bildung einer Carbonsäure überhaupt nicht zu erwarten war. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch ergab nun zwar nicht das gewünschte Resultat (Bildung von Anthroxansäure), gestattete aber die Formel des Anthranils mit Sicherheit festzustellen, so dass dasselbe jetzt als das

Lactam der Anthranilsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ | \quad \quad \diagdown \\ | \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$, aufzufassen ist. Eine wei-

tere Bestätigung dieser schon früher²⁾ für die wahrscheinlichste angesprochenen Ansicht ergab sich dann ferner aus dem Studium des Benzoylanthranils, welches nachweisbar die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden enthält.



Anthranil und Chlorkohlensäureäther wirken bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Kochen kaum auf einander ein. Beim Erhitzen im Rohr tritt jedoch, langsam bei 120°, fast momentan bei 140°, unter Braunfärbung der Masse die Abscheidung kleiner Krystalle ein, deren

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2801; XV, 2105.

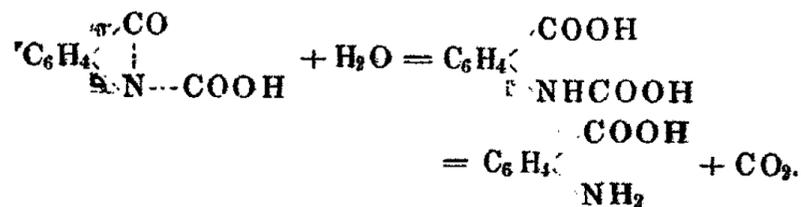
²⁾ l. c.

Menge bei Anwendung von überschüssigem Chlorkohlensäureäther (H: 1) ca. 60 pCt. des Anthranils ausmacht.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig erhält man die Verbindung leicht rein in Form weisser Nadelchen, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Ber. für $C_8H_5NO_3$	Gefunden
C	58.89	58.88 pCt.
H	3.07	3.09 „

Dieselbe besitzt daher die Zusammensetzung der Anthroxansäure, von der sie sich aber in ihrem Verhalten wesentlich unterscheidet. Die Substanz, die wir ihrer Entstehung zufolge mit dem Namen Anthranilcarbonsäure bezeichnen wollen, löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig, am leichtesten noch in Aceton und Eisessig. Aus heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei circa 230° unter Kohlensäureentwicklung, ohne dass hierbei Anthranil zurückgebildet wird. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe ergiebt sich aus der Löslichkeit in verdünntem Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Mineralsäuren fällen sie nach kurzem Stehen unverändert wieder aus. Charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Aetzalkalien. Einprocentige Natronlauge löst dieselbe in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz unverändert auf. Aber schon nach kurzem Stehen verschwindet die Fluorescenz und der mit Essigsäure angesäuerten Lösung lässt sich jetzt durch Aether eine äquivalente Menge Anthranilsäure entziehen, welche durch ihre bekannten Eigenschaften hinreichend als solche charakterisirt wurde. (Schmp. 144° , Kupfersalz, Ueberführung in Salicylsäure.) Diese Zersetzung verläuft offenbar analog der des Anthranils, welches ebenfalls bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien unter Wasseraufnahme in Anthranilsäure übergeht (l. c.). Es bildet sich zunächst Phenylcarbamincarbonsäure, welche die Unbeständigkeit aller bis jetzt bekannten freien Carbaminsäuren theilt und sofort in Kohlensäure und Anthranilsäure zerfällt:



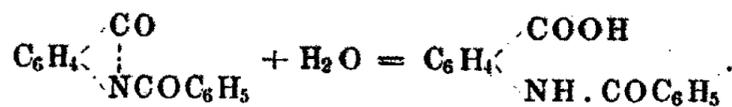
Etwas anders verläuft die Zersetzung der Anthranilcarbonsäure durch heisse, concentrirtere Natronlauge. Neben Anthranilsäure wurde hierbei das Auftreten einer hoch schmelzenden Säure beobachtet, in welcher vermuthlich ein Derivat des Diphenylharnstoffs vorliegt.



Trockenes Anthranil reagiert mit Benzoylchlorid schon bei gelindem Erwärmen unter starker Temperaturerhöhung und lebhafter Salzsäureentwicklung. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, die zur weiteren Reinigung aus ganz trockenem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert wird. Man erhält so lange, weisse Nadeln, welche bei der Analyse auf Benzoylanthranil stimmende Zahlen lieferten.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
C	75.38	75.03 pCt.
H	4.00	4.01 „

Benzoylanthranil ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser und Ligroin. Es schmilzt bei 122–123° und destilliert bei hoher Temperatur (über 360°) nahezu unzersetzt. Wie das Anthranil, geht auch das Benzoylanthranil sehr leicht unter Wasseraufnahme in (Benzoyl-)Anthranilsäure über. Verdünnte Alkalien lösen die Verbindung beim Erhitzen rasch auf, während sie in der Kälte darin unlöslich ist; ja schon Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bewirkt dieselbe Veränderung; der Schmelzpunkt steigt hierdurch von 123° auf 180–81°, und man erhält reine Benzoylanthranilsäure.



Dieselbe stimmte in ihren Eigenschaften mit synthetisch aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid dargestellter¹⁾ überein, liefert ein schwer lösliches Baryt- und Kalksalz, so wie ein in Wasser fast unlösliches, beständiges Silbersalz von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Ag}$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.03	30.76 pCt.

Dieses Verhalten erklärt die schon früher beobachtete Bildung von Acetantranilsäure beim Behandeln von Anthranil mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren des erhaltenen Produkts aus Wasser, und beweist auf's Neue die geringe Neigung der vieratomigen Kette C---C---C---N, einen ringförmigen Schluss zu bilden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 130.

414. Theodor Curtius: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsauren Glycocoläther¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Glycocoläthyläther mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich sehr bald in beträchtlicher Menge ein gelbes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Eine genauere Untersuchung hat ergeben, dass der bei dieser Reaction entstehende Körper, welcher den Aethyläther einer stickstoffreichen, chlorfreien Säure repräsentirt, in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit aromatischen Diazoverbindungen zeigt.

Lässt man das Oel einige Zeit mit Barytwasser stehen und destillirt hierauf mit Wasserdampf, so geht in den ersten Augenblicken ein Theil der Verbindung unzersetzt über. Dieser wurde in Aether aufgefangen, über Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbade vorsichtig bis 95° C. erhitzt und alsdann zu den Untersuchungen verwendet.

Das auf diesem Wege rein erhaltene Produkt stellt eine goldgelbe, vollkommen neutral reagirende Flüssigkeit dar von höchst eigenthümlichem, starkem Geruch, welche mit Aether oder Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser dagegen kaum löslich ist. Der Luft ausgesetzt verflüchtigt sie sich in kurzer Zeit vollständig. Beim Erhitzen tritt gegen 110° C. unter gewaltiger Wärmeentwicklung plötzlich mit grosser Heftigkeit Zersetzung ein.

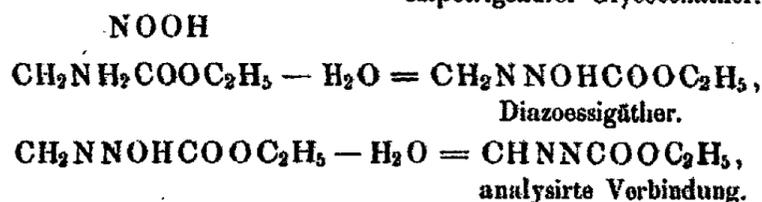
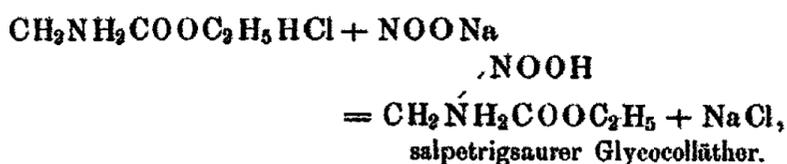
Charakteristisch ist für diese Verbindung, welche gegen Alkalien verhältnissmässig grosse Beständigkeit zeigt, dass sie, mit Säuren, Wasser oder Alkohol in Berührung gebracht, ihren Gehalt an Stickstoff nahezu quantitativ als Stickstoff abspaltet.

Tropft man das Oel in kalte, concentrirte Salzsäure, so entweicht unter starker Erwärmung der Flüssigkeit der Stickstoff mit explosionsartiger Heftigkeit (auf diese Weise wurden 21.5 bis 22 pCt. Stickstoff gefunden, während die Verbrennung 24.5 pCt. ergab), und es entsteht Monochloressigäther. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die Verbindung in Glycolsäureäther resp. Glycolsäure, Alkohol und Stickstoff; schon auf Zusatz von kaltem Wasser wird Stickstoff ausgetrieben. Durch Kochen mit absolutem Alkohol erhält man unter Stickstoffentwicklung Aethylglycolsäureäther, indem auch der Hydroxylwasserstoff des Glycolsäureäthers äthylirt wird.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 754. Anm. 2).

Man hätte nach diesen Zersetzungserscheinungen erwarten müssen, dass das Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocolläther Diazoessigäther wäre und für dasselbe analog der hypothetischen Zusammensetzung des im freien Zustande unbekanntes Diazobenzols die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NNOHCOOC}_2\text{H}_5$ postuliren dürfen. Die Analysen haben aber zu der empirischen Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ geführt und demnach gelehrt, dass die Verbindung noch ein Molekül Wasser weniger enthält, also die Zusammensetzung $\text{CHNNCOOC}_2\text{H}_5$ besitzt. Es folgt daraus, dass bei der Umwandlung des Körpers in Glycolsäure oder Chloressigsäure Wasser resp. Salzsäure wieder aufgenommen wird.

Man kann sich die Bildung einer Diazoverbindung von der Zusammensetzung $\text{CHNNCOOC}_2\text{H}_5$ aus Glycocolläther der Art vorstellen, dass zunächst salpetrigsaure Glycocolläther entsteht und diesem zwei Moleküle Wasser entzogen werden.



Die Existenz und das Verhalten dieses Körpers lassen erwarten, dass Diazo- und sehr wahrscheinlich auch Diazoamidverbindungen von fetten Säuren überhaupt bestehen können, sobald es gelingt die Einwirkung freier Säuren auf derartige Verbindungen im Augenblicke ihres Entstehens auszuschliessen. Versuche, die allgemeine Gültigkeit der besprochenen Reaction festzustellen, sind bereits in Angriff genommen worden. Eine erneute vorläufige Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Aethylamin unter den angedeuteten Vorsichtsmaassregeln hat gelehrt, dass hierbei vorübergehend ebenfalls eine Verbindung entsteht, welche sich der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsauren Glycocolläther erhaltenen analog verhält.

Ich möchte mir das Studium dieser Reactionen eine Zeit lang vorbehalten.

415. B. S. Burton: Ueber Derivate des Benzils.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

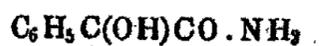
(Eingegangen am 15. August.)

Zinin (Ann. Chem. Pharm. 34, 189) bekam bei der Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Benzil ein Additionsprodukt von der Formel $C_{14}H_{10}O_2(CNH)_2$, welches wohl als das Nitril der Diphenylweinsäure aufzufassen ist.

Durch Verseifung dieser Verbindung zu der freien Säure zu gelangen habe ich mir als Aufgabe gestellt. Das Nitril wurde nach der Vorschrift von Zinin dargestellt, und besitzt alle die von ihm beschriebenen Eigenschaften.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, bei welchen Benzoesäure als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde, ist es mir endlich in der folgenden Weise gelungen ein mehr befriedigendes Resultat zu bekommen. Das fein gepulverte Nitril wurde in einen grossen Ueberschuss von mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigtem Eisessig gebracht, und unter häufigem Schütteln ein paar Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die ganz klar gewordene von etwas unveränderter Substanz getrennte Flüssigkeit schied beim Stehen schöne glasglänzende monokline Krystalle aus, nach deren Entfernung kohlenstoffreiches Ammoniak einen in kaltem Wasser unlöslichen weissen Niederschlag hervorrief, welcher gut ausgewaschen, und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper ergab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	64.33 pCt.
H	5.33	5.67 >
N	9.33	9.75 >
O	21.34	— >

Einen genauen Schmelzpunkt zu ermitteln war nicht möglich wegen allmählicher Erweichung der Substanz. Bei 150° fing sie an dunkler zu werden, bis sie endlich eine tief roth-braune Farbe bekam, erst bei 230° war sie vollständig geschmolzen. In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, in heissem löslich und scheidet sich beim Abkühlen in kleinen verfilzten Nadeln wieder aus.

In Alkohol ist sie leicht, in Aether fast gar nicht löslich.

Entsprechend seiner Amidnatur ist der Körper nur sehr schwach basisch und löst sich zwar in concentrirter heisser Salzsäure, scheidet sich aber beim Abkühlen wieder unverändert ab. Bromwasserstoff verbindet sich damit zu einer schön krystallisirenden Verbindung, die weiter unten näher beschrieben werden soll.

Ebenso besitzt dieses Amid keine sauren Eigenschaften und löst sich nicht in kohlensaurem Natron; Natronlauge nimmt es zwar auf, indessen findet dabei eine Zersetzung statt, die Lösung färbt sich gelb, beim Erwärmen tief roth, und scheidet dann auf Säurezusatz rothe Flocken ab, die noch Stickstoff enthalten. Besser geeignet zur Verseifung des Amides ist die Salzsäure, man erhält beim Kochen damit Substanzen von sauren Eigenschaften, die aber bisher noch nicht stickstofffrei erhalten werden konnten.

Die oben erwähnten Krystalle, die sich aus der ursprünglichen Mutterlauge abgeschieden hatten, waren zwischen Fliesspapier getrocknet und längere Zeit über Schwefelsäure und Natronkalk stehen geblieben. Bei dieser Behandlung haben sie ihren ursprünglichen Glanz beibehalten. Letzteren verlieren sie jedoch bald, wenn sie der Luft ausgesetzt werden; sie werden trübe und matt. Sie schmelzen bei 185° unter Aufbrausen und Entwicklung von Bromwasserstoff und färben sich gleichzeitig tief roth. Durch kohlensaures Natron werden sie schnell unter Bildung von Bromnatrium in das oben beschriebene Amid übergeführt.

Bei diesen Eigenschaften war es wohl anzunehmen, dass eine Bromwasserstoff-Verbindung des Amides vorlag.

Die fein gepulverte Substanz wurde zur Brombestimmung mit Sodalösung übergossen, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salpetersäure angesäuert, und mit salpetersaurem Silber gefällt. Zwei Bestimmungen gaben 20.85 und 20.80 pCt. Brom.

Die Formel



verlangt 20.99 pCt. Brom.

Mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes bin ich gegenwärtig beschäftigt.

München, den 1. August 1883.

416. Emil Fischer: Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Versetzt man eine saure Lösung von *p*-Amidodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht bekanntlich das von H. Caro entdeckte Methylenblau.

Die Bildung dieses schönen Farbstoffs erfolgt so leicht und sicher, dass es nahe lag, dieselbe für den analytischen Nachweis des Schwefelwasserstoffes zu empfehlen. Ich theilte diese Absicht Hrn. Caro mit und erhielt von ihm die Antwort, dass er bereits die Empfindlichkeit der Reaktion für andere Zwecke geprüft habe. Gleichzeitig stellte er mir seine Resultate zur Verfügung, mit der Ermächtigung, dieselben zu veröffentlichen.

Ich habe seine Versuche wiederholt und kann die Probe als äusserst genau empfehlen.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, so versetzt man dieselbe zunächst mit ungefähr $\frac{1}{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem *p*-Amidodimethylanilin, und sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit rein blau.

Der Zusatz der vielen Salzsäure hat den Zweck, die Bildung des rothen Farbstoffs zu verhindern, der durch Amidodimethylanilin allein, durch Eisenchlorid in neutraler oder schwach saurer Lösung entsteht. Die Empfindlichkeit der Reaktion und ein Vergleich mit der gewöhnlichen Bleiprobe ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. 1 L destillirtes Wasser, welches 0.00009 g Schwefelwasserstoff enthält, wurde mit 20 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19), einigen Körnchen schwefelsaurem *p*-Amidodimethylanilin (etwa 5 mg) und 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde das Maximum. Die Flüssigkeit hatte eine starke, reinblaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang.

Dieselbe Menge Wasser mit ebenso viel Schwefelwasserstoff, aber ohne Salzsäure, zeigte auf Zusatz von einigen Tropfen Bleiacetatlösung eine sehr schwache Braunfärbung, die kaum mehr als sichere Reaktion gelten konnte.

Bei Gegenwart von freier Salzsäure blieb diese Färbung vollständig aus.

2. 1 L Wasser, welches nur 0.0000182 g Schwefelwasserstoff enthielt und sich in einem Becherglas von 1½ L Inhalt befand, wurde mit der gleichen Menge Salzsäure, Amidodimethylanilin und 1 Tropfen derselben Eisenchloridlösung versetzt.

Nach ½ Stunde zeigte die Flüssigkeit, wenn man das Glas auf weisses Papier stellte und von oben hineinsah, eine noch sehr deutliche, reinblaue Färbung, die ebenfalls tagelang anhielt. Bleiacetat giebt bei derselben Verdünnung mit Schwefelwasserstoff auch bei Abwesenheit von freier Säure keine Reaktion. Dasselbe gilt für das Nitroprussidnatrium.

Die Bildung des Methylenblaus ist demnach die empfindlichste und namentlich die sicherste Reaktion zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs in neutraler oder saurer, wässriger Lösung.

Das für die Probe notwendige *p*-Amidodimethylanilin lässt sich, wie bekannt, aus dem Nitroso- oder Nitrodimethylanilin gewinnen.

Bequemer ist es jedoch, dasselbe aus dem käuflichen Helianthin oder Orange III, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{---N}::\text{N---C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, darzustellen. Der Farbstoff zerfällt, ähnlich den meisten Azofarbstoffen, bei der Reduktion in Sulfanilsäure und *p*-Amidodimethylanilin. Diese Reduktion erfolgt beim Kochen mit Salzsäure und Zinkstaub, mit Alkalien und Zinkstaub oder noch leichter bei der Behandlung mit Schwefelammonium. Die Anwendung des letzteren ist für die Darstellung der Base vorzuziehen.

Fein zerriebenes Helianthin wird mit etwa 5 Theilen Wasser und einem Ueberschuss von Schwefelammon (je nach der Stärke der Lösung 2—4 Theilen) übergossen und das kalte Gemisch öfters umgeschüttelt. Der Farbstoff geht dabei vollständig in Lösung und nach 24 Stunden ist die Orangefarbe verschwunden und die Reduktion beendet.

Rascher und ebenso glatt verläuft die Spaltung in Sulfanilsäure und Amidodimethylanilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade. 10 g Helianthin werden hier in 10—15 Minuten vollständig reducirt.

Zur Isolirung des Amidodimethylanilins wird die Lösung mit Aether extrahirt. Dem letzteren entzieht man das mitgelöste Schwefelammon durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt und versetzt die Aetherlösung vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab. Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht krystallisirende, saure Salz entsteht.

Jetzt wird der Aether abgegossen, resp. filtrirt, und das Salz mit 4—5 Theilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Dieselben werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Dieses Präparat hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert, löst sich in Wasser mit sehr schwach brauner Farbe und ist für die beschriebene Schwefelwasserstoffprobe rein genug.

417. Emil Fischer: Ueber das Diacetonamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung von Diacetonamin aus aldehydhaltigem Aceton beobachtete Heintz¹⁾ die Bildung einer Base $C_8H_{15}NO$, welche er Vinyldiacetonamin nannte. Dieselbe Verbindung erhielt er später durch Einwirkung von Acetaldehyd auf oxalsaures Diacetonamin.

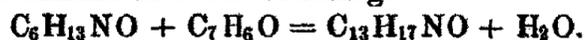
Heintz hat die Base nicht weiter untersucht, hält es aber nach der Bildungsweise für wahrscheinlich,²⁾ dass sie das niedere Homologe des Triacetonamins sei. Seine Vermuthung wird durch meine Beobachtungen bestätigt. Mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reducirt, wird die Base in ein Alkamin verwandelt und das Letztere liefert mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine leicht flüchtige Base, welche nach allen Eigenschaften ein Homologes des von mir kürzlich beschriebenen Triacetonins³⁾ ist. Ich werde später auf diese Verbindungen zurückkommen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich weiter gefunden, dass ebenso wie der Acetaldehyd auch andere Fette und aromatische Aldehyde sich mit dem Diacetonamin zu Basen vereinigen, welche sämmtlich die Umwandlungen des Triacetonamins zeigen.

Auf diesem Wege ist es also möglich, zahllose Homologe des Oxypiperidins und Piperidins zu gewinnen.

Ausführlicher untersucht wurde zunächst die Verbindung des Diacetonamins mit dem Bittermandelöl.

Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Ich nenne sie

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 214.

²⁾ ibid. 191. 124.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1604.

Benzdiacetonamin.

Kocht man eine Lösung von 1 Theil saurem oxalsaurem Diacetonamin in 3 Theilen Alkohol mit 1 Theil Bittermandelöl am Rückflusskühler, so beginnt nach ungefähr einer Stunde die Abscheidung des Benzdiacetoninoxalats. Nach 10 Stunden ist die Reaktion in der Regel beendet. Das abgeschiedene Salz wird heiss filtrirt und mit heissem Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen. Seine Menge betrug durchschnittlich 60 pCt. des angewandten Diacetonaminsalzes.

Mit Kalilauge zersetzt liefert das Oxalat die freie Base als farbloses, zähes Oel. Wird dasselbe mit Aether aufgenommen und die Lösung verdampft, so bleibt ein Oel, welches nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Aus heissem Ligroin scheidet sich die Base in der Kälte in prachtvoll ausgebildeten, farblosen Tafeln ab, welche bei 62–63° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NO$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	76.37	76.84 pCt.
H	8.42	8.37 »
N	6.93	6.89 »

Die Base ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Versetzt man ihre wässerige oder alkoholische Lösung vorsichtig mit Oxalsäure, so scheidet sich das oben erwähnte neutrale Oxalat $(C_{13}H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$ in feinen weissen Blättchen ab.

	Gefunden	Berechnet
C	67.36	67.74 pCt.
H	7.33	7.25 »

Das Salz ist in Alkohol und Wasser sehr schwer, in Salzsäure oder überschüssiger Oxalsäure dagegen leicht löslich.

Goldchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base das Golddoppelsalz als gelbes Oel, welches bald zu prächtigen, goldgelben Nadeln erstarrt und aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann.

Durch Natriumamalgam wird das Benzdiacetonamin ähnlich dem Triacetonamin leicht angegriffen und verwandelt sich dabei theilweise in die Alkoholbase $C_{13}H_{19}NO$.

Benzdiacetonalkamin.

Die Reduktion gelingt am besten in saurer Lösung¹⁾.

Benzdiacetonamin wird in 50 Theilen Wasser und wenig Salzsäure gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit unter häufigem

¹⁾ Dasselbe gilt für die Darstellung des Triacetonalkamins. In schwach salzsaurer, kalter Lösung wird das Triacetonamin durch Natriumamalgam sehr rasch und fast quantitativ in das Alkamin verwandelt, während man nach der Vorschrift von Heintz in alkoholischer Lösung Tage lang warten muss und trotzdem sehr schlechte Ausbeuten erhält.

Schütteln Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Sobald freies Alkali entstanden ist, muss dasselbe durch neue Säure abgestumpft werden. Der nascirende Wasserstoff wird Anfangs rasch verbraucht. Nach beendeter Reduktion übersättigt man stark mit Alkali und extrahirt mit Aether.

Beim Verdampfen desselben bleibt ein öliger Rückstand, der verschiedene Basen enthält. Zur Isolirung des Alkamins löst man in wenig Alkohol, neutralisirt mit alkoholischer Salzsäure und fügt dann bis zur beginnenden Trübung reinen Aether zu. Nach längerer Zeit scheidet sich das salzsaure Alkamin in kleinen harten Krystallen ab, welche filtrirt, mit kaltem Alkohol ausgelaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

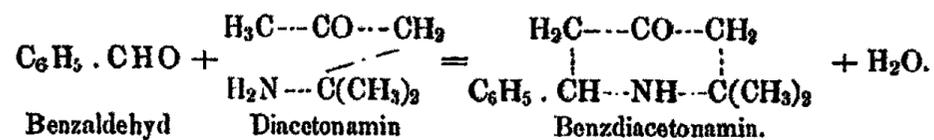
Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO \cdot HCl$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.26	64.59 pCt.
H	8.43	8.28 »
Cl	14.52	14.7 »

Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Alkali fällt aus seiner wässrigen Lösung die freie Base als farbloses dickes Oel.

Erhitzt man die Base oder das Hydrochlorat mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erfährt sie eine ähnliche Umwandlung, wie das Triacetonalkamin. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet Alkali eine neue Base aus, welche mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, ähnlich dem Piperidin riecht, ein schwer lösliches Hydrobromat bildet, also in jeder Beziehung dem Triacetonin gleicht.

Nach allen diesen Reaktionen ist es kaum zweifelhaft, dass das Benzdiacetonamin analog dem Triacetonamin constituirt ist und nach folgendem Schema entsteht



Ich beabsichtige die gleiche Reaktion für eine grössere Zahl von Aldehyden, ferner für den Acetessigäther, die Brenztraubensäure und andere Ketonsäuren ausführlicher zu prüfen. Bei diesen und den früheren Versuchen über die Acetonbasen bin ich von Hrn. Dr. Reisenegger auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.

418. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Benzoyl-Aceton.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit haben wir das *o*-Nitrocinnamylaceton¹⁾ beschrieben, welches durch Verseifung des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers neben anderen Produkten entsteht.

In der gleichen Weise haben wir jetzt das Benzoylaceton, $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3$, erhalten. Dasselbe bildet sich allerdings in nicht grosser Menge bei der Spaltung des Benzoylacetessigäthers durch Säuren oder Wasser und ist von Bonné²⁾, der diese Reaktion untersucht hat, übersehen worden.

Kocht man 20 g Benzoylacetessigäther mit der vierfachen Menge 25 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, so zerfällt der grösste Theil des Aethers, wie Bonné ganz richtig beobachtet hat, in Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure und Acetophenon; in kleinerer Menge entsteht Benzoësäure und etwa 4 pCt. Benzoylaceton.

Zur Isolirung des letzteren wird das Oel mit Aether aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei gehen Benzoësäure und Benzoylaceton in Lösung; dieselben werden durch Säuren abgeschieden und abermals mit Aether extrahirt. Den beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand löst man wieder in wenig verdünnter, kalter Natronlauge und leitet in die Lösung einen Ueberschuss von Kohlensäure ein. Hierbei scheidet sich nur das Benzoylaceton als farbloses Oel aus, das bei guter Kühlung in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

In etwas grösserer Menge bildet sich dasselbe Keton bei der Verseifung des Benzoylacetessigäthers mit Wasser. Man kocht zu dem Zweck den Aether mit der 7—8fachen Menge Wasser einige Stunden am Rückflusskühler und destillirt dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen. Das übergehende Oel wird sofort mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt und das ungelöste Acetophenon durch Ausziehen mit Aether entfernt.

Das mit Säure gefüllte Benzoylaceton wird zur vollständigen Zerlegung einer ihm beigemengten ätherartigen Substanz (vielleicht Benzoylessigäther) nochmals mit Wasserdampf destillirt, wobei in der Regel die mittleren Fraktionen in der Vorlage erstarren. Dieses Produkt wird jetzt wieder mit Aether aufgenommen, und der Verdampfungsrückstand, wie vorher angegeben, mit verdünnter Natron-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 36.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

lauge, Kohlensäure u. s. w. behandelt. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren 8—9 pCt. vom angewandten Benzoylacetestigäther.

Für die Analyse wurde die Verbindung im Vacuum getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$		
C	74.07	74.00 pCt.
H	6.17	6.17 »

Das Benzoylacetone schmilzt bei 58° und destillirt unzersetzt. Es besitzt einen angenehmen, durchdringenden, und stark anhaftenden Geruch und ist mit Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge flüchtig. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von ätzenden Alkalien wird es leicht mit schwach gelber Farbe, von Soda etwas schwerer, von doppelt-kohlensauren Alkalien nicht gelöst. Aus der Lösung in wenig verdünnter Natronlauge wird durch concentrirtes Alkali das Natronsalz des Benzoylacetons in feinen, gelblichen Blättchen gefällt.

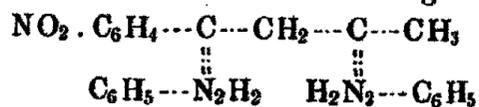
Fast unlöslich in Wasser ist das Silbersalz. Dasselbe scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man Benzoylacetone in möglichst wenig Ammoniak löst und salpetersaures Silber im Ueberschuss zufügt.

Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_9O_2Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.15	40.58 pCt.

Mit Eisenchlorid giebt das Benzoylacetone eine intensive, bordeauxrothe Färbung. Durch kochendes Alkali wird es vollständig zersetzt unter Bildung von Acetophenon. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem schwach gefärbten, öligen Produkt, welches in Alkali unlöslich und wahrscheinlich aus einem Molekül Keton und 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet wird.

In ähnlicher Weise wie das Benzoylacetone entsteht seine *o*-Nitroverbindung beim Verseifen des *o*-Nitrobenzoylacetestigäthers. Dieses Produkt ist von Herrn Gevekoht auf unsere Veranlassung dargestellt und wird demnächst in Liebig's Annalen beschrieben werden. Dieser Körper verbindet sich ebenfalls mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Produkte, welches auf 1 Molekül Keton zwei Moleküle Phenylhydrazin enthält und die Zusammensetzung



besitzt.

Das Verhalten des Benzoylacetons gegen Alkalien beweist, dass der Wasserstoff eines mit 2 Carbonyl verketteten Methylens ebenso leicht durch Metalle ersetzt wird, wie das beim Acetestigäther und

Malonsäureäther der Fall ist. Diese Eigenschaft verschwindet jedoch, sobald der Sauerstoff herausgenommen und durch Stickstoff ersetzt wird, wie aus dem Verhalten der erwähnten Hydrazinverbindungen hervorgeht.

Aus dem mitgetheilten ergibt sich ferner, dass die Bildung von Diketonen aus den ein Säureradikal enthaltenden Substitutions-Produkten des Acetessigäthers in der aromatischen Reihe eine allgemeine Reaktion ist.

Wir beabsichtigen, dieselbe auch in der Fettgruppe zu untersuchen.

419. Emil Fischer und Friedrich Jourdan: Ueber die Hydrazine der Brenztraubensäure.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Hydrazine vereinigen sich ähnlich dem Hydroxylamin mit den Ketonen unter Abspaltung von Wasser. Einige der einfachen Verbindungen sind bereits von Hrn. Reisenegger¹⁾ beschrieben. Diese Reaktion ist, wie der Eine von uns¹⁾ schon angedeutet, und wie jetzt durch eine Reihe von Arbeiten im hiesigen Laboratorium festgestellt ist, ebenso allgemein, wie man es für das Hydroxylamin durch die schönen Untersuchungen von Victor Meyer erfahren hat; sie gilt für die primären und sekundären Hydrazine der fetten und aromatischen Gruppe und in gleicher Weise für alle einfachen und den grössten Theil der complicirteren Ketone und Diketone. Besonders schön und ausgezeichnet durch ihre merkwürdigen Umwandlungen sind die betreffenden Verbindungen der Ketonensäuren, welche ausserordentlich leicht beim Vermischen der Säuren und Hydrazine in neutraler oder saurer Lösung entstehen und von denen wir zunächst die Verbindungen der Brenztraubensäure mit dem Phenyl- und Methylphenylhydrazin ausführlicher untersucht haben.

Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Brenztraubensäure und Phenylhydrazin vereinigen sich so heftig, dass bei grösseren Mengen totale Zersetzung des Reaktionsproduktes eintritt. Man thut deshalb gut, beide Substanzen mit dem fünffachen Volumen Aether zu verdünnen, und unter guter Abkühlung langsam in molekularen Mengenverhältnissen zu vermischen. Die Phenylhydrazin-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 661.

brenztraubensäure scheidet sich dabei sofort als schwach gelbes Krystallpulver ab, welches mit Aether gewaschen chemisch rein ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus siedendem Alkohol krystallisiert die Verbindung beim Erkalten in harten, schwachgelben, glänzenden Nadeln von der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.6	60.68 pCt.
H	6.16	5.62 »
N	16.1	15.73 »

Die Verbindung schmilzt bei 169° unter Gasentwicklung, ist leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In ätzendem und kohlensaurem Alkali löst sie sich leicht. Das Natronsalz ist in überschüssiger, concentrirter Natronlauge schwer löslich und kann ohne Veränderung damit gekocht werden.

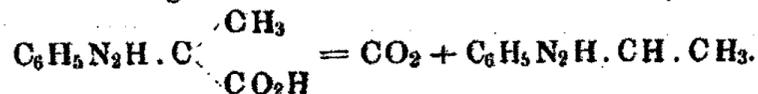
Die Bildung der Phenylhydrazinbrenztraubensäure findet ebenso leicht in wässriger, in essigsaurer und schwach salzsaurer Lösung statt. Sie scheidet sich dabei als blassgelber, voluminöser, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab. Die Reaktion erfolgt so leicht und sicher, dass man mit Hilfe derselben die Brenztraubensäure auch in stark verdünnten und durch andere Substanzen verunreinigten Lösungen nachweisen kann. Zu dieser Probe bedient man sich am besten des salzsauren Phenylhydrazins, nachdem die Flüssigkeit schwach angesäuert ist. Eine einprocentige Lösung von Brenztraubensäure giebt mit diesem Reagens nach wenigen Augenblicken eine Trübung, und in einigen Minuten scheidet sich ein beträchtlicher, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab. Man braucht denselben nur abzufiltriren, aus wenig heissem Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren und nach dem Trocknen den Schmelzpunkt zu bestimmen. Man kann so in kürzester Zeit geringe Mengen von Brenztraubensäure mit voller Sicherheit nachweisen.¹⁾

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Säure in Kohlensäure und eine indifferente ölige Substanz, welche in Wasser schwer löslich und durch heisse, verdünnte Schwefelsäure in Phenylhydrazin und Acetaldehyd gespalten wird und demnach identisch ist mit dem

¹⁾ Dasselbe gilt für die Phenylglyoxylsäure, welche von Hrn. Elbers ausführlich untersucht wird. Dieselbe giebt noch in der Verdünnung 1:1500 mit salzsaurem Phenylhydrazin einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt leicht identificirt werden kann.

Will man dieselbe Reaktion zum Nachweis der Lävulinsäure benutzen, so benutzt man eine essigsäure Lösung von Phenylhydrazin, da freie Mineralsäuren die Bildung des Hydrazinderivats verhindern. Auch dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert. E. Fischer.

Aethylidenphenylhydrazin.¹⁾ Die Spaltung erfolgt im Wesentlichen nach der Gleichung:



Während die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen durch Säuren sehr leicht in ihre Componenten gespalten werden, ist die Hydrazinbrenztraubensäure selbst gegen Mineralsäuren auffallend beständig. Sie kann mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure ohne Veränderung gekocht werden.²⁾ In alkoholischer Lösung wird sie dadurch ätherificirt. Erhitzt man z. B. die Säure mit 10procentiger alkoholischer Schwefelsäure 3—4 Stunden zum Sieden, so verschwindet sie vollständig, und auf Zusatz von Wasser fällt der Aether krystallinisch aus. Derselbe kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden und hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.0	64.08 pCt.
H	7.0	6.8

Der Aether schmilzt bei 114—115°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ist in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit concentrirtem Alkali wird er glatt in die Säure zurückverwandelt.

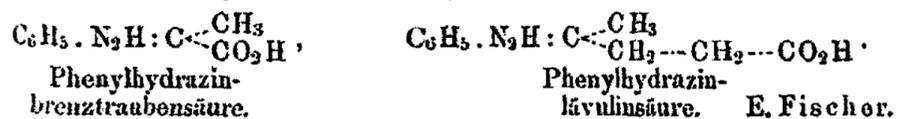
Durch Kochen mit starker Salz- oder Schwefelsäure wird die Phenylhydrazinbrenztraubensäure allerdings zersetzt; aber der Vorgang ist ziemlich complicirt. Phenylhydrazin wird nur wenig dabei gebildet, der grösste Theil verwandelt sich in dunkel gefärbte, harzige Produkte.

Durch Natriumamalgam wird die Phenylhydrazinbrenztraubensäure leicht reducirt. Als Hauptprodukt entsteht, wenn man in kalter, verdünnter Lösung arbeitet und das Natriumamalgam langsam zufügt, die um 2 Wasserstoffe reichere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 136.

²⁾ Ebenso verhält sich die Verbindung von Phenylhydrazin mit Phenylglyoxylsäure; dagegen wird das entsprechende Derivat der Lävulinsäure durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht in die Componenten gespalten.

Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist also stark beeinflusst durch die Stellung des Carboxyls zu dem Kohlenstoff, welcher mit der Hydrazingruppe verknüpft ist, wie folgende Formeln zeigen:



CH_3
 Phenylhydrazinpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}$
 CO_2H

Als Nebenprodukt wurde Anilin beobachtet. Zur Isolirung der Säure wird die alkalische Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der weisse, voluminöse Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet dieselbe weisse, sehr feine Nadeln.

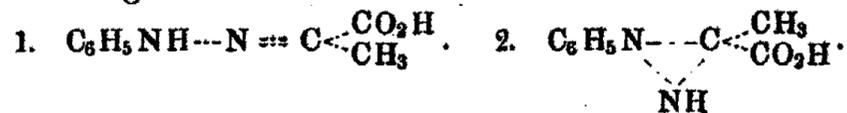
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$
C	59.8	60.0 pCt.
H	7.0	6.67 »

Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 152—153°. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich. Leicht löst sie sich in Alkalien und starker Salzsäure.

Durch Oxydationsmittel wird sie leicht angegriffen. In alkalischer Lösung reducirt sie Quecksilberoxyd und Kupfersalze. Durch ammoniakalische Kupferlösung wird sie in der Kälte glatt in Phenylhydrazinbrenztraubensäure zurückverwandelt.

Constitution der Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Nach dem Verhalten der gewöhnlichen Ketone gegen die Hydrazinbasen ist es sehr wahrscheinlich, dass der Ketonsauerstoff mit dem Wasserstoff der Hydrazingruppe als Wasser austritt und dadurch eine Verkuppelung des Ketonkohlenstoffs mit der Stickstoffgruppe erfolgt. Dies kann jedoch in zweierlei Weise stattfinden, wie folgende beide Formeln zeigen:



Dass das Methyl der Brenztraubensäure bei dem Vorgang nicht betheiligt ist, beweist das Verhalten der Phenylglyoxylsäure, welche mit dem Phenylhydrazin ein ganz ähnliches Produkt liefert.

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, haben wir das Verhalten der Brenztraubensäure zu Methylphenylhydrazin geprüft. Auch hier entsteht in ähnlicher Weise durch Wasserabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, aber die

letztere zeigt sonderbarer Weise gegen Mineralsäuren ein ganz anderes Verhalten als die Verbindung des Phenylhydrazins.

Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen von Brenztraubensäure mit einer schwach salzsauren Lösung von Methylphenylhydrazin in gelblich gefärbten Öeltropfen ab, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Sie wird von Aether leicht aufgenommen und daraus durch Ligroin in schwach gelben Nadeln abgeschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
C	62.64	62.5 pCt.
H	6.6	6.25 »
N	14.7	14.58 »

Die Säure wird bei 70° weich und schmilzt bei 78°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser. Beim längeren Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, ist dagegen in alkalischer Lösung auch in der Wärme beständig.

Sehr merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Säuren. Erwärmt man dieselbe langsam mit zehnpromentiger Salzsäure, so färbt sie sich rothgelb und geht dann in Lösung. Beim stärkeren Erhitzen verschwindet die Färbung und es erfolgt die Abscheidung von farblosen, feinen Nadeln, deren Menge sich beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser noch bedeutend vermehrt. In der sauren Flüssigkeit sind jetzt beträchtliche Mengen von Ammoniak enthalten. Die neue Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 206° schmelzen. Sie destillirt unzersetzt, ist leicht löslich in Natronlauge, Ammoniak, kohlen-saurem Natron und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Nach verschiedenen Analysen scheint die Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_2$ zu haben. Sie würde mithin aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure durch einfache Abspaltung von Ammoniak entstehen:



Dieser Vorgang ist so merkwürdig, dass wir einstweilen es nicht wagen, eine Erklärung desselben zu geben. Jedenfalls ist die neue Säure ein Repräsentant einer merkwürdigen Körperklasse, für welche Analogieen bis jetzt fehlen.

420. Fr. Graeff: Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die beiden isomeren Naphtonitrile ist von mir eingehender studirt, die Resultate dieser Untersuchungen an anderem Orte¹⁾ ausführlicher beschrieben worden. Indem ich bezüglich aller Einzelheiten auf jene Abhandlung verweise, möchte ich an dieser Stelle eine gedrängte Uebersicht des Thatsächlichen dieser Resultate geben.

Rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von concentrirter und rother rauchender Salpetersäure wirkt auf die Naphtonitrile nach zwei Richtungen hin ein, indem in den Nitrilen einerseits Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt, andererseits die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird.

Diese beiden Phasen der Einwirkung verlaufen nicht gleichzeitig neben einander, sondern nach einander, so zwar, dass zuerst Nitrirung, dann Verseifung stattfindet.

Diese zeitliche Aufeinanderfolge ist eine derartige, dass es mit Leichtigkeit gelingt, durch Unterbrechung der Einwirkung zur geeigneten Zeit diese auf ihre erste Phase zu beschränken. Man hat es in der Hand, je nach Wunsch Nitronaphtonitrile oder Nitronaphtoesäuren sich bilden zu lassen.

Es entstehen bei der Reaktion immer ausschliesslich Mononitroprodukte.

Die Ausführung geschah stets in der schon für ein Gemisch der beiden Naphtonitrile (diese Berichte XIV, 1063) beschriebenen Weise. Die Reaktion wurde stets so geleitet, dass sich nur ihre erste Phase vollziehen konnte. Nach einiger Uebung ist es nicht schwierig, den zum Unterbrechen geeigneten Zeitpunkt zu erkennen. Im Allgemeinen verläuft die Einwirkung der beiden Isomeren in ganz gleicher Weise. Die β -Verbindung wird nur um etwas schwieriger nitriert als die α -Verbindung, so dass es sich empfiehlt, bei ihrer Nitrirung etwas mehr rauchende Säure zur Anwendung zu bringen. Die beste Ausbeute an Nitronitrilen wurde bei der α -Verbindung erzielt, wenn auf 20 g Nitril 50 ccm rauchender Säure vom specifischen Gewicht 1.48 und 200 ccm concentrirter Säure vom specifischen Gewicht 1.3 zur Anwendung kamen.

¹⁾ Habilitationsschrift, Freiburg 1883.

Zur Nitrirung der β -Verbindung muss folgendes Verhältniss zur Zeit als das vorthellhafteste bezeichnet werden: 20 g Nitril, 150 ccm rauchender und 100 ccm concentrirter Säure vom specifischen Gewicht wie oben angegeben. Unter Einhalten dieser Bedingungen pflegte eine Ausbeute von 18—20 pCt. rohes Nitronitril erzielt zu werden; die Bildung von Nitrosäure konnte zwar in der Regel nicht vollständig verhindert werden, selten betrug die Menge derselben jedoch mehr als 1 g.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass auch rauchende Salpetersäure allein sowie solche in Verbindung mit Eisessig und mit Wasser auf die Nitrile zur Einwirkung gebracht wurden. Diese Versuche ergaben, dass rauchende Säure allein ganz ebenso wirkt wie ein Gemisch von rauchender und concentrirter Säure. Nur war die Ausbeute an Nitrosäuren stets etwas grösser, die Gesamtausbeute dagegen stets um ein bedeutendes geringer als bei Anwendung des Gemisches. In Eisessiglösung bildete sich zwar fast gar keine Nitrosäure, dagegen war auch die Ausbeute an Nitronitril stets sehr mässig. Bei Gegenwart von Wasser (200 ccm Wasser auf 50 ccm rauchender Säure) endlich fand auch nach mehrstündigem Kochen keine bemerkbare Einwirkung statt.

Was die bei der besprochenen Reaktion entstehenden Produkte anbelangt, so besteht der in Alkalien unlösliche Theil, wie die Analysen beweisen, ausschliesslich aus isomeren Mononitronaphtonitrilen. Die Isolirung der einzelnen Isomere bot theilweise sehr grosse Schwierigkeiten, wie es scheint in Folge der Eigenthümlichkeit dieser Körper, in jedem Verhältnisse sich zu meist sehr schönen, gut ausgebildeten Krystallen zu vereinigen, welche häufig nahezu constante Schmelzpunkte zeigen. Nur durch Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln gelang schliesslich die unzweifelhafte Reindarstellung einiger der entstandenen Isomere.

Aus dem Produkte der Einwirkung auf α -Naphtonitril konnte zunächst das bei 205° schmelzende, schon beschriebene¹⁾ Mononitronaphtonitril in der früher angegebenen Weise leicht abgeschieden werden. Die Schwierigkeiten begannen erst, wenn der grösste Theil dieses in Aether schwer löslichen Körpers entfernt war. Ich muss mir versagen, auf die Einzelheiten des weiteren Trennungsverfahrens hier näher einzugehen, und will nur erwähnen, dass es schliesslich gelang, aus den in Aether leichter löslichen Parthieen durch wiederholtes fraktionsweises Ausziehen mit Petroläther ein in diesem Lösungsmittel sehr schwer lösliches zweites Isomere zu isoliren. Der Schmelzpunkt desselben wurde als bei 152—153° liegend gefunden. Nach der Entfernung dieser Substanz, welche in weit geringerer Menge vorlag

¹⁾ loc. cit. p. 1065.

als die vom Schmelzpunkt 205°, blieb endlich noch ein in Petroläther sowohl als auch in den meisten andern Lösungsmitteln sehr leicht löslicher Körper gleichfalls in nicht sehr erheblicher Menge übrig, dessen Schmelzpunkt zwischen 100° und 130° lag. Die Stickstoffbestimmung desselben lieferte Zahlen, welche gleichfalls den für Mononitronaphtonitril berechneten ziemlich nahe kommen. Derselbe dürfte daher wohl als ein Gemisch eines dritten mit dem soeben erwähnten oder mit noch anderen weiteren Isomeren anzusprechen sein. Eine weitere Trennung desselben in seine Bestandtheile gelang bis jetzt noch nicht.

Aus dem Nitrirungsprodukte des β -Naphtonitrils konnte in Folge der bei der α -Verbindung gemachten Erfahrungen durch fraktionsweises Ausziehen mit Petroläther ein in diesem Lösungsmittel schwer löslicher Körper ohne besondere Schwierigkeiten isolirt werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 172—173°. Er bildet nicht den grössten Theil des Nitrirungsproduktes; die Hauptmasse des letzteren ist in Petroläther leicht löslich und schmilzt zwischen 95° und 120°.

Auch beim Nitriren von β -Naphtonitril scheinen nur Mononitronitrile gebildet worden zu sein.

Mononitro- α -naphtonitril vom Schmelzpunkt 152—153° ist in kochendem Wasser etwas leichter löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 205°, sehr schwer löslich ausserdem in Petroläther, etwas leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ungemein leicht und in reichlichem Maasse löslich in Benzol und Chloroform. Es krystallisirt in hübschen, gelblich gefärbten Nadeln beim Abkühlenlassen oder Verdunsten der Lösungen in Alkohol, Aether und Eisessig, in prachtvollen, glänzenden Flittern aus siedendem Petroläther. Durch Sublimation konnten keine Krystalle erhalten werden. Concentrirte heisse Salzsäure löst den Körper in ziemlicher Menge, beim Erkalten der Lösung oder bei Wasserzusatz scheidet er sich wieder unverändert ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr geht er in eine Carbonsäure über. Die volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.4288 g lieferten 51.7 ccm Stickstoff bei 745 mm Bar. und 18° C., entsprechend 0.0584 g und 13.63 pCt. Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_6NO_2 \cdot CN$		
N	14.14	13.63 pCt.

Mononitro- β -naphtonitril vom Schmelzpunkt 172—173°

ist sehr schwer löslich in heissem Petroläther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt dasselbe in bald längeren, einfachen, prachtvoll goldglänzenden, bald in mehr verästelten, farnkrautartigen Krystallaggre-

gaten, je nach der Concentration der Lösung. Ziemlich leicht wird der Körper von Aether und Schwefelkohlenstoff, noch leichter von Benzol und ungemein leicht von Chloroform aufgenommen. Durch Sublimation kann derselbe im Zustande grösster Reinheit und zwar in fast weissen, grossen Nadeln erhalten werden, welche in Uebereinstimmung mit den durch Umkrystallisiren gereinigten Parthieen bei 172—173° schmelzen. Fast unlöslich in heissem Wasser, löst er sich etwas in kochender, concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit dieser Säure im Einschmelzrohr geht er in eine Carbonsäure über.

0.4767 g lieferten 59.5 ccm Stickstoff bei 745 mm Bar. und 16° C., entsprechend 0.0679 g und 14.25 pCt. Stickstoff, was mit der berechneten Zahl gut übereinstimmt.

	Berechnet für $C_{10}H_8NO_2 \cdot CN$	Gefunden
N	14.14	14.25 pCt.

In Folge der bei der Verseifung des Mononitronitrils vom Schmelzpunkt 205° gemachten Erfahrung, dass alkoholisches wie auch wässriges Kaliumhydroxyd auf die Nitrogruppe einwirke, wurde diese Operation weiter stets mit concentrirter Salzsäure vorgenommen. Dieselbe verläuft am besten unter folgenden Bedingungen: Je 2 g Nitril werden mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von rauchender (bei 0° gesättigter) Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und dieses während circa 5 Stunden auf 150—160° erhitzt.

Im Allgemeinen verläuft die Reaction bei allen drei beschriebenen Mononitronitrilen in derselben Weise; auf einige kleine Verschiedenheiten möchte ich indess doch aufmerksam machen. Die Verseifung des Mononitro- β -naphthonitrils vom Schmelzpunkt 172—173° verläuft im Ganzen analog derjenigen der isomeren α -Verbindung vom Schmelzpunkt 205°¹⁾, nur wurde als Nebenprodukt stets eine kleine Quantität eines in kohlensaurem Alkali unlöslichen, indifferenten Körpers gebildet²⁾.

Das zweite isomere Mononitro- α -nitril (vom Schmelzpunkt 152° bis 153°) färbte schon beim Zusammenbringen mit der rauchenden Säure, noch mehr aber beim Erwärmen mit derselben, wohl in Folge seiner grösseren Löslichkeit in der Säure, letztere intensiv gelb. Nach beendeter Einwirkung enthielt die Röhre eine intensiv gelb bis bräun-

¹⁾ loc. cit. pag. 1066.

²⁾ Es liegen von diesem Körper zur Zeit noch zu geringe Quantitäten vor, um denselben eingehender studiren zu können. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 210° (circa) schmelzen.

lich gefärbte Lösung, in welcher nur wenige braun bis schwarz gefärbte Flocken suspendirt waren. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich, dass in demselben ziemlich bedeutender Druck vorhanden war. Alles Erscheinungen, welche auf eine tiefergehende Einwirkung resp. Zersetzung hinzudeuten schienen. In der That war auch die Ausbeute an gebildeter Carbonsäure eine äusserst geringe, die Reinigung derselben ziemlich schwierig. Nur durch Sublimation konnte dieselbe in vollständig reinem Zustande erhalten werden.

Bezüglich der verschiedenen Versuche, eine bessere Ausbeute an dieser interessanten Säure zu erzielen, muss ich auf die erwähnte Abhandlung verweisen, hier mag nur noch angeführt werden, dass dieselben nicht von Erfolg gekrönt waren. Auch bei der Verseifung dieses Nitronitrils war übrigens ein in kohlen-saurem Alkali unlösliches indifferentes Nebenprodukt entstanden¹⁾.

Von den auf diese Weise erhaltenen Carbonsäuren habe ich die dem Mononitronitril vom Schmelzpunkt 205° entsprechende schon früher kurz beschrieben und nur mehr wenig hinzuzufügen.

Mononitronaphthalin- α -carbonsäure (Nitro- α -naphthoesäure vom Schmp. 241—242°).

Dieselbe löst sich ziemlich leicht in heissem Weingeist und Eisessig, etwas schwerer in Aether und Chloroform, noch schwieriger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther, nur spurenweise endlich in Wasser. Beim Erkalten resp. Verdunsten ihrer Lösungen scheidet sie sich in mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Nadelchen ab. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren der Säure wohl Eisessig und Weingeist. Aus letzterem Lösungsmittel besonders krystallisirt dieselbe in sehr schönen, concentrisch gruppirten, flachen Nadelchen. Durch Sublimation erhält man prachtvoll glänzende, farblose bis gelbliche Flitter. Der Schmelzpunkt der aus den verschiedensten Lösungsmitteln wiederholt umkrystallisirten und der durch Sublimation gereinigten Säure wurde übereinstimmend zu 241—242° bestimmt. Der früher von mir angegebene Schmelzpunkt zu 238° war daher noch etwas zu niedrig. Die procentische Zusammensetzung wurde auch noch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

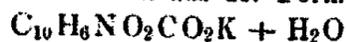
0.4436 g bei 100° C. getrockneter Säure lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und bei schliesslichem Ueberleiten eines ziemlich lebhaften Stromes von Sauerstoffgas 0.9952 g Kohlen-

¹⁾ Der Körper krystallisirt aus heissem Wasser in sehr hübschen, kleinen, farblosen Nadelchen, welche bei 200° schmelzen. Derselbe konnte noch nicht näher untersucht werden.

säure entsprechend 0.2714 g und 61.18 g Kohlenstoff, sowie 0.1346 g Wasser entsprechend 0.0149 g und 3.37 pCt. Wasserstoff.

	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$	Gefunden
C	60.82	61.18 pCt.
H	3.22	3.37 »

Von Salzen wurde zunächst das Kaliumsalz dargestellt durch Auflösen der reinen Säure in der berechneten Menge reinen Kaliumhydroxyds. Beim Eindunsten der gelben Lösung des Salzes über Schwefelsäure setzte sich neue krystallinische Kruste ab, in der nur einzelne grössere Krystallindividuen eingebettet lagen. Letztere sind schwach gelblich gefärbt, hart, glasglänzend und sehr regelmässig ausgebildet. 0.4877 g lufttrockener Substanz (Krystalle und Krusten) wurden bis zu constantem Gewichte bei $140^{\circ}C$. getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0.0340 g entsprechend 6.96 pCt. Wasser. Für 1 Molekül Wasser berechnen sich aus der Formel



6.59 pCt. Wasser.

0.3084 g lufttrockener Substanz wurden mit reiner concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und bis zu constantem Gewichte geglüht. Es hinterblieben 0.0985 g K_2SO_4 , woraus sich 14.31 pCt. Kalium berechnen. Obige Formel verlangt 14.28 pCt. Kalium.

	Berechnet	Gefunden
K	14.28	14.31 pCt.
H_2O	6.59	6.96 »

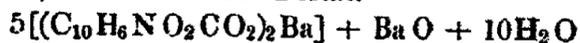
Durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit einem Ueberschusse von reinem kohlensaurem Baryum wurde eine grüngelbe Lösung eines Baryumsalzes erhalten. Nach geeigneter Concentration setzten sich daraus meist undeutliche, zu kleinen Warzen vereinigte Krystalle ab, nur einmal schossen auch längere, feine Nadeln an. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Analyse ergab folgendes:

0.3709 g lufttrockenen Salzes lieferten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0.1656 g $BaSO_4$, entsprechend 0.097 g und 26.2 pCt. Baryum.

0.3849 g bei $140^{\circ}C$. getrockneten Salzes lieferten dagegen 0.1822 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1071 g und 27.8 pCt. Baryum.

0.4106 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf $140^{\circ}C$. bis zu constantem Gewicht 0.0240 g entsprechend 5.84 pCt. Wasser.

Aus der Formel für ein neutrales Salz $(C_{10}H_6NO_2 \cdot CO_2)_2Ba$ berechnen sich aber 24.07 pCt. Baryum. Es muss daher ein basisches Salz vorliegen. In der That stimmen die gefundenen Werthe ziemlich nahe auf Zahlen, welche aus der Formel



berechnet wurden:

	Berechnet	Gefunden
Ba (H ₂ O freies Salz)	27.4	27.8 pCt.
Ba (mit H ₂ O)	25.8	26.2 »
H ₂ O	5.6	5.84 »

Das Silbersalz ist ein in Wasser ziemlich schwer löslicher, amorpher, voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag, welcher durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Silbersalpeter ausgefällt wird.

Das Bleisalz ist dem Silbersalze ähnlich. Es löst sich etwas in siedendem Wasser. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten kleine warzenförmige Gebilde ab.

Das Kupfersalz ist ein in Wasser ziemlich schwer löslicher, bläulicher Niederschlag. Aus der Lösung desselben in heissem Wasser scheiden sich beim Erkalten kleine blaugrün gefärbte Kryställchen ab. Durch Erwärmen des Silbersalzes mit Alkylhalogenen im Einschmelzrohr auf 100° wurden einige Aether der Säure dargestellt.

Der Methyläther bildet kleine gelbe Nadeln, welche in Weingeist leicht löslich sind und bei 109—110° C. schmelzen.

Der Aethyläther, in Weingeist bedeutend schwieriger löslich wie der vorige, krystallisiert ebenfalls in deutlich ausgebildeten, langen feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 93° C. liegt.

Der Isopropyläther wird in sehr schönen, glänzenden Kryställchen aus heissem Alkohol erhalten. Derselbe ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich, schmilzt bei 101.5° C.

Nitro- α -Naphthoësäure vom Schmp. 255° C.

Diese Säure ist in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich, sublimiert in schönen, ziemlich langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 255° C. Zur Analyse war das vorhandene Quantum leider nicht genügend. Trotzdem nehme ich keinen Anstand, auch diese Säure als Mononitronaphthoësäure anzusprechen, indem ich mich bei dieser Annahme auf die Analyse ihres Nitriles, auf die Analogie ihres Entstehens aus diesem Nitril und die Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denjenigen der übrigen, mit ihr isomeren Säuren stütze.

Nitro- β -Naphthoësäure vom Schmp. 295° C.

gleicht in den meisten ihren Eigenschaften sehr der isomeren Säure vom Schmp. 241—242° C. Ihre Löslichkeit ist durchschnittlich eine geringere wie die bei jener Säure beobachtete. Dieselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in heissem Weingeist und Eisessig. Sie sublimiert in kleinen, sehr schönen, fast farblosen Nadeln und schmilzt bei 295° C.

0.4768 g lieferten 1.0664 g Kohlensäure entsprechend 0.2908 g und 60.99 pCt. Kohlenstoff, sowie 0.1463 g Wasser entsprechend 0.01625 g und 3.46 pCt. Wasserstoff.

0.3680 g gaben 21.9 ccm Stickstoff bei 740 mm Baryum und 21° C., woraus man berechnet 0.0241 g und 6.57 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	60.82	60.99 pCt.
H ₇	7	3.22	3.46 »
N	14	6.45	6.57 »
O ₄	64	—	— »

Das Kaliumsalz bildet sehr kleine, büschelförmig gruppierte, stark glänzende Nadelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.5550 g desselben verloren bei 140° C. 0.0358 g Wasser entsprechend einem Wassergehalt von 6.45 pCt. für die lufttrockene Substanz.

Die auf diese Weise entwässerte Substanz lieferte beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1918 g K₂SO₄ entsprechend 0.0859 g und 15.46 pCt. Kalium, respektive 0.1852 g K₂SO₄ entsprechend 0.0830 g und 14.95 pCt. Kalium.

Der Formel C₁₀H₆NO₂CO₂K + H₂O entsprechen 6.59 pCt. Wasser, der Formel C₁₀H₆NO₂CO₂K 15.29 pCt. Kalium.

	Berechnet		Gefunden	
K	15.29		15.46	14.95 pCt.
H ₂ O	6.59		6.45	— »

Zur Darstellung eines Baryumsalzes wurde in derselben Weise verfahren wie bei der Säure vom Schmp. 241—242° C.

Es wurden zwei verschiedene Salze erhalten, welche sich zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterschieden. Das sich zuerst ausscheidende schwerer lösliche Salz stellte sehr kleine glänzende Blättchen oder Flitter dar.

0.3559 g dieses Salzes, bei 140° C. getrocknet, lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1386 g BaSO₄ entsprechend 0.0814 g und 22.90 pCt. Baryum.

0.3124 g lieferten in derselben Weise behandelt 0.1213 g BaSO₄ entsprechend 0.0713 g und 22.83 pCt. Baryum.

0.5263 g lufttrockener Substanz verloren bei 140° C. bis zu constantem Gewichte getrocknet 0.0566 g Wasser entsprechend 10.68 pCt. Wasser.

0.3972 g lufttrockener Substanz verloren ebenso behandelt 0.0424 g Wasser entsprechend 10.67 pCt. Wasser.

Diese Zahlen führen zu einem sauren Salz von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
Ba	22.91	22.83	22.90 pCt.
H ₂ O	10.63	10.68	10.67 »

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schieden sich bei starker Einengung noch weiter solche Blättchen aus, welche jedoch wie die Analyse zeigte, von den ersteren durchaus verschieden sind.

0.3846 g lufttrockener Substanz lieferten 0.1579 g BaSO₄, entsprechend 0.0928 g und 24.13 pCt. Baryum.

Diese Zahl entspricht derjenigen, welche aus der Formel des neutralen Baryumsalzes dieser Säure berechnet wird.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.07	24.13 pCt.

Es waren also ein neutrales, leichter lösliches und ein saures, schwerer lösliches Salz gebildet worden. (Die so complicirt zusammengesetzten Baryumsalze dieser Säuren bilden Analoga zu den schon seit geraumer Zeit bekannten, ähnlichen Salzen der Phtalsäure und einer der beiden bekannten Nitrophtalsäuren.)

Die übrigen Salze dieser Säure bieten kein besonderes Interesse, es sind amorphe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Ein krystallisirtes Kupfersalz konnte nicht erhalten werden.

Von Aethern dieser Säure wurden in bekannter Weise die folgenden dargestellt:

Der Methyläther krystallisirt aus Weingeist, worin er ziemlich schwer löslich ist, in grossen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten, spitzen Nadeln. Er schmilzt bei 112° C.

Der Aethyläther, in Weingeist leicht löslich, schießt aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, grossen Nadeln von tiefgelber Farbe an. Dieselben sind sehr spröde und zerbrechlich und schmelzen bei 109° C.

Der Isopropyläther ist ebenfalls leicht löslich in Weingeist, krystallisirt daraus in seideglänzenden, ziemlich langen, spröden Nadeln und schmilzt bei 75—76° C.

Auch diese Säure, wie die Isomere vom Schmp. 241—242°, scheint Ekstrand¹⁾, wenn auch freilich nicht in reinem Zustande und in sehr kleiner Menge unter Händen gehabt zu haben. Er hatte dieselbe erhalten aus einem Gemische von Säuren, welches entstanden war durch Nitriren von β -Naphthoösäure. Den Siedepunkt fand derselbe als gegen 280° liegend.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1395.

Ich beabsichtige, die übrigen beim Nitriren von α - und β -Naphtronitril entstandenen Mononitronitrile womöglich zu isoliren und in die entsprechenden Karbonsäuren überzuführen; des weiteren insbesondere die Reduktions- und Oxydationsprodukte der Nitronaphthoesäuren zu studiren.

421. Henry E. Armstrong und A. K. Miller: Zur Kenntniss des Camphers.

[Mitgetheilt von Herrn Armstrong.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung des Carvacrols nach der Methode von Kekulé und Fleischer durch Erhitzen des Camphers mit Jod hatte ich schon im Jahre 1877 die Gelegenheit, eine grosse Quantität des Kohlenwasserstoffgemenges, welches nebenbei entsteht, zu sammeln, und wurde ich dadurch veranlasst, nicht nur dieses Produkt zu untersuchen, sondern auch alle diejenigen Reaktionen, welche die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem Campher verursachen, näher ins Auge zu fassen, da ich bald die Ueberzeugung gewann, dass eine gründliche Bearbeitung dieses Themas doch wichtige Aufschlüsse über die Natur des Camphers liefern würde.

Die Untersuchung ist eine langwierige gewesen und musste leider häufig unterbrochen werden; seit dem Herbst vorigen Jahres habe ich sie aber gemeinschaftlich mit Herrn Miller unausgesetzt weitergeführt, und ist es mir jetzt möglich ein ziemlich vollständiges Bild der Vorgänge zu entwerfen. Es wurde die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, des Fünffachschwefelphosphors, des Zinkchlorids und des Jods vergleichend untersucht.

Einwirkung des Zinkchlorids.

Hierüber wurde bekanntlich eine grosse Arbeit von Fittig, Köbrich und Jilke im Jahre 1868 veröffentlicht¹⁾. Am Schlusse ihrer Abhandlung fassen diese Chemiker die Resultate ihrer Untersuchung in folgenden Worten kurz zusammen:

»Bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf den Campher entstehen demnach ausser dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der sehr wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kämmelöl ist, wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurol²⁾, und diese treten in so ansehnlicher Menge auf,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

²⁾ Laurol = $C_{11}H_{16}$.

dass man nicht berechtigt ist, sie als untergeordnete Nebenprodukte anzusehen¹⁾. Es ist möglich, dass sich ausserdem noch kleinere Mengen anderer Kohlenwasserstoffe bilden, die in dem zwischen 150—200° siedenden Theil des Rohproduktes enthalten sind, welche zu isoliren oder scharf nachzuweisen wir indess nicht vermochten. Mehrere Beobachtungen, welche wir oben nicht mitgeteilt haben, machen das Vorhandensein derselben übrigens wahrscheinlich.«

Später²⁾ hat Montgolfier die Einwirkungsprodukte des Zinkchlorids von Neuem untersucht. Er giebt an, ausser Cymen³⁾ einen isomeren Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, welcher bei ungefähr 195° siedete und ein schön krystallisirtes bei 199° schmelzendes Dibromderivat lieferte. Montgolfier hat die Meinung ausgesprochen, dass dieser Kohlenwasserstoff mit dem von Fittig und seinen Mitarbeitern beschriebenen Säuren identisch sei und dass er als das mit dem Duren isomere von Jannasch entdeckte (1:2:3:5) Tetramethylbenzen zu betrachten sei.

Fittich, Köbrich und Jilke haben das bei 173—176° siedende Destillat für Cymen gehalten; es ist aber zu bemerken, dass das Barytsalz der daraus dargestellten Sulfosäure 10.13 pCt. Krystallwasser enthielt, und dass augenscheinlich ein gleiches Salz (mit 10.74 pCt. Wasser) von Montgolfier aus dem bei gegen 195° siedenden Theil des Rohproduktes dargestellt wurde, aus demjenigen Theil nämlich, welchen er für Tetramethylbenzen hielt. Das Barytsalz der Cymensulfosäure enthält bekanntlich 8.75 pCt. Wasser.

Das bei 188° siedende Destillat gab Fittig, Köbrich und Jilke bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{16}$ entsprachen:

	Gefunden	Berechnet
C	89.20	89.19 pCt.
H	11.22	10.81 »

Daraus erhielten sie ein bei 125° schmelzendes Tribromderivat, und beim Oxydiren mit verdünnter Salpetersäure wurde eine einbasische Säure der Formel $C_9H_{10}O_2$ erhalten, welche constant bei 155° schmolz. Das schön krystallisirte Barytsalz dieser Säure enthielt 4 Moleküle Krystallwasser; das Kalksalz, welches ebenfalls schön krystallisirte, entsprach der Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Die Säure wurde Lauroxylylsäure genannt, da sie von der Xylylsäure etwas verschieden zu sein schien, und der Kohlenwasserstoff, woraus sie gebildet worden war, wurde für ein Dimethylpropylbenzen gehalten.

¹⁾ Von mir unterstrichen.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique 1878 (5), 14, 87.

³⁾ Die Namen von Kohlenwasserstoffen werde ich immer so schreiben wie früher von mir vorgeschlagen worden ist. Siehe diese Berichte XV, 200.

Bei meinen Versuchen habe ich mir gleich im Anfange vorgestellt, dass der Campher sich zuerst mit dem Zinkchlorid vereinigt, und habe versucht, die geeignetsten Verhältnisse von Campher und Chlorid auszumitteln; es wurde auch darauf Acht genommen die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur zu bewerkstelligen. Bald stellte sich heraus, dass man am besten thut, auf einen Theil Campher zwei Theile des Zinkchlorids anzuwenden und kurze Zeit im gelinden Sieden zu erhalten, bis sich eine homogene Mischung gebildet hat; beim darauf folgenden stärkeren Erhitzen erhält man gleich Anfangs ein flüssiges Destillat, obschon ziemlich viel Campher der Zersetzung entgeht. Am besten wendet man eine eiserne Retorte (einen Papin'schen Topf) dazu an, und lassen sich bequem auf ein Mal und binnen Tagesfrist ein paar Kilo Campher verarbeiten.

Das Rohdestillat wird zuerst mit Natronlauge ausgezogen; es löst sich ein kleiner Theil auf. Der Rückstand wird sodann im Dampfströme destillirt; es verflüchtigt sich alles ausser einer verhältnissmässig kleinen Menge einer kolophoniumähnlichen Substanz. Das Destillat wird jetzt mehrmals mit einer Schwefelsäure behandelt, welche auf 4 Volumen gewöhnlicher Säure ein Volum Wasser enthält, und wird auf diese Weise der unangegriffene Campher von den Kohlenwasserstoffen vollständig getrennt. Nachdem man wiederum im Dampfströme destillirt hat, wird ein Produkt erhalten, welches nun ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen besteht, aber ein immerhin sehr complexes Gemenge darstellt.

Wenn man in den Retortenrückstand Dampf hineinleitet, so verflüchtigt sich eine mehr oder weniger bedeutende Menge eines sehr angenehm riechenden Oeles; ausser Zinkchlorid enthält die Retorte sodann nur noch eine schwarze, kohlige Masse. Das Oel löst sich in einer Schwefelsäure der oben angegebenen Stärke nur theilweise auf, und besteht der unlösliche Theil aus Kohlenwasserstoffen, der lösliche Theil aus dem mit dem Acetonphoron isomeren Camphoron, $C_9H_{14}O$, welches schon früher aus dem Campher durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen worden ist.

Versetzt man die Natronlauge, womit das Rohdestillat behandelt wurde, mit Säure, so scheidet sich ein Oel ab; es besteht dieses Oel ausschliesslich aus Carvacrol, d. h. Orthomethylmetapropylphenol. Die von anderen Beobachtern erhaltenen Phenole sind offenbar als durch Zersetzung des Carvacrols entstanden zu denken.

Das Kohlenwasserstoffgemenge, wovon oben die Rede war, besteht aus Gliedern wenigstens dreier isologer Reihen. Wird es anhaltend bei etwa $50-60^\circ$ mit gewöhnlicher und nachher mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so bleibt ein immerhin sehr bedeutender Theil ungelöst zurück, welcher fast ausschliesslich aus einem gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, besteht. Die schwefelsaure Lösung

enthält ausser Kohlenwasserstoffen der Benzenreihe einen, wenn nicht mehrere Kohlenwasserstoffe, deren Reindarstellung uns noch nicht vollständig gelungen ist; dieser Bestandtheil, welcher hauptsächlich in dem gegen 170° siedenden Theil des Rohproduktes enthalten ist, lässt sich aber leicht beseitigen, indem er durch Erhitzen der etwas verdünnten schwefelsauren Lösung durch Einleiten eines Dampfstromes in eine kohlige Masse verwandelt wird.

Das Gemenge, welches jetzt zurückbleibt, besteht zum allergrössten Theil aus Gliedern der Benzenreihe mit zehn Atomen Kohlenstoff; wir haben sowohl niedere als auch höhere Homologen erhalten, aber verhältnissmässig sehr kleine Mengen davon, so dass man schliessen kann, dass sie sicherlich Produkte von ganz unbedeutenden Nebenreaktionen seien. Daher werden wir ihrer erst später bei der ausführlichen Beschreibung unserer Versuche gedenken.

Hauptprodukte der Einwirkung des Zinkchlorids auf Campher sind Metacymen und ein Dimethyläthylbenzen; ausserdem entsteht eine namhafte Menge eines Tetramethylbensens. Es ist uns aber noch nicht gelungen das gewöhnliche Cymen zu isoliren, und wenn es überhaupt gebildet wird, so entsteht doch eine verhältnissmässig sehr geringe Menge davon.

Das von uns erhaltene Metacymen kennzeichnet sich dadurch, dass es eine Sulfosäure liefert, welche ein sehr schwer lösliches wasserfreies Barytsalz und prachtvoll krystallisirte Natrium- und Kaliumsalze bildet. Das Natriumsalz enthält 1 Molekül Krystallwasser; das Kaliumsalz ist wasserfrei; aus der heissen Lösung scheiden sich die beiden Salze in Gestalt grosser glänzender Blättchen aus. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 176° ; er wird von verdünnter Salpetersäure zu Metatolnylsäure oxydirt. Das von Kelbe aus Harzessenz isolirte Metaisopropylmethylbenzen steht seiner Beschreibung nach unserem Kohlenwasserstoff am nächsten; das Barytsalz seiner Sulfosäure soll aber 1 Molekül, das Kaliumsalz sogar 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Nach unseren Beobachtungen aber zeigt der aus der Harzessenz stammende Kohlenwasserstoff genau dasselbe Verhalten wie der, den wir aus dem Campher dargestellt haben.

Das Dimethyläthylbenzen lässt sich unzweifelhaft mit dem sogenannten Lauro von Fittig, Köbrich und Jilke identificiren. Im reinen Zustande siedet es bei 189° . Wird es mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, so bildet sich eine Säure der Formel $C_9H_{10}O_2$, welche aber bei $165-166^{\circ}$ schmilzt; deren Kalksalz hat die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$; deren Barytsalz hat die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$. Kurz, es zeigt diese Säure alle Eigenschaften der Paraxylylsäure, und wird dadurch der Beweis geliefert, dass unser Kohlen-

wasserstoff als das nächste Homolog des Pseudocumens von der Constitution



zu betrachten ist.

Das Dimethyläthylbenzen bildet zwei Sulfosäuren. Das Barytsalz der Säure, welche hauptsächlich entsteht, ist dem cymensulfosauren Baryt sehr ähnlich, enthält aber 4 Moleküle Krystallwasser. Das Magnesiumsalz, welches diesem Barytsalz entspricht, enthält ungefähr 25 pCt. Krystallwasser, wogegen das Magnesiumsalz der Cymensulfosäure mit nur 5 Molekülen (16.6 pCt.) Wasser krystallisiert, und lässt sich daher dieses Salz besonders gut zur Erkennung des Dimethyläthylbenzens anwenden.

Das Tetramethylbenzen, welches wir erhalten haben, ist mit dem sogenannten Isoduren, welches von Jannasch entdeckt, später von Bielefeldt und Jacobsen untersucht worden ist, zu identificiren. Der Schmelzpunkt seines Dibromderivats liegt, wie schon Jacobsen angegeben hat, bei 209°.

Einwirkung des Jods.

Die Hauptprodukte der Einwirkung des Jods auf Campher sind Carvacrol und der gesättigte Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Unter den Kohlenwasserstoffen der Benzenreihe, welche gebildet werden, ist keine Spur vom gewöhnlichen Cymen zu finden; an dessen Stelle tritt aber, als bei Weitem das Hauptprodukt, der damit isomere Kohlenwasserstoff Dimethyläthylbenzen, wovon oben die Rede war. Ausserdem, und zwar in verhältnissmässig grösserer Menge als bei der Einwirkung des Zinkchlorids, erhält man das Tetramethylbenzen von der Constitution $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3 : 5$. Es wird kein Metacymen gebildet.

Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids und des Fünffachschwefelphosphors.

Bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids wird weiter kein anderer Kohlenwasserstoff der Benzenreihe gebildet, als das gewöhnliche Cymen, und stehen also unsere Beobachtungen mit allen früheren in vollständiger Uebereinstimmung.

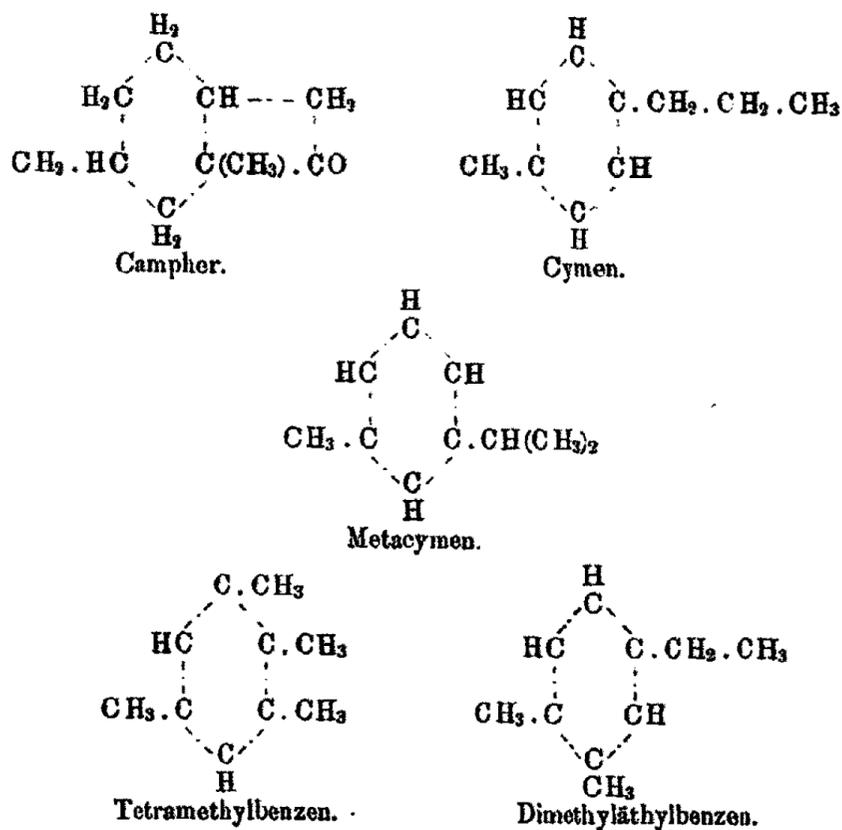
Was die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors anbetrifft, so können wir die von Spica gemachten Angaben sowohl bestätigen als auch etwas erweitern. Es ist zwar das gewöhnliche Cymen der Hauptkohlenwasserstoff der Benzenreihe, welche gebildet wird, aber nebenbei entsteht eine sehr namhafte Menge des Metaisopropylmethylbenzens; ausserdem wenig Tetramethylbenzen. Sowohl höhere als auch niedere Homologen der Benzenreihe werden auch spurenweise gebildet.

Bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids erhält man keinen gesättigten Kohlenwasserstoff, aber unter den Produkten, welche der Einwirkung des Schwefelphosphors entstammen, finden sich doch einige Procente des gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$.

Sowohl bei der Einwirkung der Phosphorverbindungen als auch des Jods bilden sich bedeutende Mengen des Kohlenwasserstoffs, welcher beim Erhitzen seiner Schwefelsäurelösung verkohlt wird.

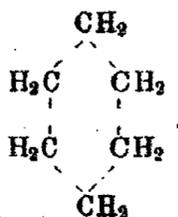
Ich verschiebe alle weiteren Details auf die ausführliche Abhandlung, welche anderswo bald erscheinen wird.

Es ist wohl kaum nöthig, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass sich unsere Beobachtungen mit der von Kekulé herrührenden Formel des Camphers nicht gut in Einklang zu bringen sind. Modificirt man aber die von mir vor mehreren Jahren vorgeschlagene Formel¹⁾, um sie in Uebereinstimmung zu bringen mit den neueren von Victor Meyer geäußerten Ansichten in Betreff der theoretischen Tragweite seiner schönen Hydroxylaminsynthesen, so erhält man einen symbolischen Ausdruck, welcher sich doch einigermaßen dazu eignet, die Bildung der verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{14}$ zu erklären.

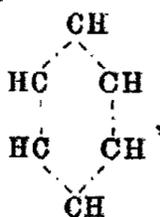


¹⁾ Diese Berichte XII, 1756; XI, 1698.

Wanderungen von Kohlenwasserstoffgruppen, wie sie hier vorkommen, sind in neuerer Zeit öfters beobachtet worden, aber man darf auch immer nicht vergessen, dass die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ aus dem Campher, $C_{10}H_{16}O$, wohl durch keine einfache Abtrennung der Elemente des Wassers zu Stande gebracht wird; es tritt wahrscheinlich eine durchgreifende Molekularumwandlung ein, welche die Ueberführung eines Derivats des gesättigten Kohlenwasserstoffs.



in ein Derivat des ungesättigten Kohlenwasserstoffs,



zur Folge hat.

Dass die Stellung der Methylgruppen und des Sauerstoffs in der Campherformel noch zu erforschen ist und dass obige Formel nur als ganz vorläufiger Ausdruck zu betrachten ist, braucht kaum gesagt zu werden.

London, Institution, im August 1883.

422. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine.

II. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

2. Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

Am Schlusse der vorigen Notiz¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die bei Einwirkung von Dichloressigsäure auf *o*-Toluidin erhaltenen Resultate von den bei Einwirkung auf *p*-Toluidin gewonnenen sich wesentlich unterscheiden. Die Bildung einer Diamidocessigsäure, mit welcher in jenem Falle die Reaction beendigt war,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.

findet zunächst augenscheinlich auch hier statt, — aber die Reaction bleibt nicht in dieser ersten Phase stehen, sondern führt in Folge eines secundären Processes zu einem substituirten Imesatin, dessen Umwandlung in *p*-Methylisatin mit grösster Leichtigkeit gelingt.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden waren immer nur solche, grossentheils schwierig zu beschaffende, Substanzen direct in Isatin übergeführt worden, die ausser dem Stickstoff bereits die ausreichende [Amidooxindol¹⁾, Orthonitrophenylglyoxylsäure²⁾, Amidoäthylindoxyl⁴⁾] oder mehr als ausreichende [Orthonitrophenylpropionsäure³⁾, Isatogensäure⁴⁾, Amidoäthylindoxylsäure⁴⁾, Carbostyryl⁵⁾] Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten hatten, — bei der vorliegenden Synthese wird in den Kern der aromatischen Base mit nicht genügendem Kohlenstoffgehalt die zur Isatinbildung nothwendige Kohlenstoffseitenkette durch die Einwirkung der reactionsfähig gemachten Essigsäure erst eingebracht.

Die Operation wurde in der für die Gewinnung der Di-*o*-toluyl-amidoessigsäure angedeuteten Art ausgeführt: 1 Mol. Dichloressigsäure wurde mit 4 Mol. *p*-Toluidin, am besten bei 100°, so lange erhitzt, bis die zunächst klar und dünnflüssig gewordene Mischung unter Tiefrothwerden krystallinisch erstarrt war, und hierauf das gebildete Product zur Entfernung des salzsauren Toluidins mit heissem Wasser ausgelaugt, — oder eine wässrige oder alkoholische Lösung von Dichloressigsäure wurde mit der berechneten Menge *p*-Toluidin digerirt und das beim Erkalten oder aus der alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz sich abscheidende zähflüssige Oel, das zu einem festen Kuchen gesteht, als Ausgangsmaterial benutzt. — Es macht keinen Unterschied, ob der Process in offenen oder geschlossenen Gefässen sich vollzieht, — das Arbeiten in alkoholischer Lösung nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch, liefert aber im Allgemeinen von vornherein reinere Producte.

Anstatt Dichloressigsäure selbst zu verwenden, kann man auch 1 Mol. Dichloracetamid mit 3 Mol. *p*-Toluidin zusammenschmelzen; heisses Wasser entzieht der Schmelze neben salzsaurem Toluidin Chlorammonium.

p-Toluyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid.

Durch Aufnehmen des so gewonnenen Rohproductes in siedendem Alkohol und nochmaliges Lösen des beim Stehen an der Luft zunächst

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XI, 1228.

²⁾ Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 350.

³⁾ Baeyer, diese Berichte XIII, 2259.

⁴⁾ Baeyer, diese Berichte XIV, 1742, 1743 und 1745.

⁵⁾ Friedländer und Ostermaier, diese Berichte XIV, 1920.

meist in Krusten sich abscheidenden Körpers erhält man, wie schon früher angegeben, eine in prächtigen, goldgelben und glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisierende Materie, deren Analysen folgende Zahlen ergaben:

aus

1. (durch Erhitzen von Dichloressigsäure mit Toluidin) 0.2016 g Substanz 0.5670 g Kohlensäure und 0.1098 g Wasser, entsprechend 76.70 pCt. Kohlenstoff und 6.05 pCt. Wasserstoff;

2. (cfr. 1) 0.2470 g Substanz 0.6952 g Kohlensäure und 0.1302 g Wasser, entsprechend 76.76 pCt. Kohlenstoff und 5.86 pCt. Wasserstoff;

3. (durch Digeriren einer Lösung von Dichloressigsäure mit Toluidin) 0.2052 g Substanz 0.5766 g Kohlensäure und 0.1096 g Wasser, entsprechend 76.63 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff;

4. (durch Schmelzen von Dichloracetamid mit Toluidin) 0.2180 g Substanz 0.6148 g Kohlensäure und 0.1190 g Wasser, entsprechend 76.91 pCt. Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff;

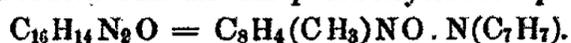
5. (cfr. 1) 0.2872 g Substanz bei 761 mm Barom. und 8° Temperatur ein Volumen von 26.8 ccm, entsprechend 11.28 pCt. Stickstoff, und

6. (cfr. 3) 0.2964 g Substanz bei 760 mm Barom. und 10° Temperatur ein Volumen von 27.6 ccm, entsprechend 11.15 pCt. Stickstoff.

Diese übereinstimmenden analytischen Daten liessen darauf schliessen, dass anstatt des der Theorie nach zu erwartenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_2$ oder, nach Wasseraustritt, $C_{16}H_{16}N_2O$ ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ entstanden war:

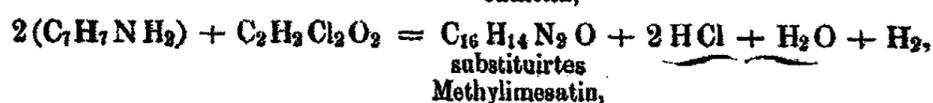
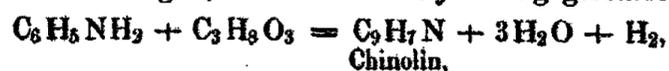
	Berechnet für		Gefunden						
	$C_{16}H_{16}N_2O$	$C_{16}H_{14}N_2O_4$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	76.19	76.80	76.70	76.76	76.63	76.91	—	—	pCt.
H	6.35	5.60	6.05	5.86	5.93	6.06	—	—	»
N	11.11	11.20	—	—	—	—	11.28	11.15	»
O	6.35	6.40	—	—	—	—	—	—	»
	100.00	100.00							

und die weitere Untersuchung ergab die Richtigkeit dieser Annahme. Das so gewonnene Product hat sich als ein Derivat des *p*-Methylisatins erwiesen, dessen eines Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe $N(C_7H_7)^{II}$ ersetzt ist, also ein substituirtes, d. h. *p*-toluylirtes *p*-Methylimesatin oder als das *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid



Die Bildung eines derartigen Körpers aus Toluidin und Dichloressigsäure kann nicht befremdlich erscheinen, wenn man die Synthese

des Chinolins aus Anilin und Glycerin¹⁾ berücksichtigt, der der oben beschriebene Process sich an die Seite stellt. In gleicher Weise wie dort in Folge eines Oxydationsvorganges die zur Schliessung des Pyridinringes erforderliche Anzahl von Kohlenstoffatomen an den Phenylkern sich anlagert, wird hier der Pyrrolring geschlossen:



ein weiterer Beitrag für die zwischen der Chinin- und Indigogruppe bestehenden Analogien.

Das *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid schmilzt bei 259° unzersetzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter, mit gelbrother Farbe, in heissem Alkohol, aus dem es sich in den erwähnten goldgelben und -glänzenden Nadeln und Blättchen abscheidet, und in Aether. Mit concentrirter Natronlauge liefert es ein in rothen Prismen erstarrendes Salz, das auf Wasserzusatz wieder in die ursprünglichen Bestandtheile zerfällt; concentrirte Salzsäure verwandelt den Körper nach vorübergehender Braunfärbung unter Wasseraufnahme schon in der Kälte in *p*-Methylisatin und Toluidin, — Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder längeres Erhitzen mit Natronlauge bewirken die gleiche Spaltung resp. Ueberführung in *p*-methylisatinsaures Natron, — aus dem *p*-Methylisatin wird er durch Erwärmen mit der äquivalenten Menge *p*-Toluidin in concentrirter, absolutalkoholischer Lösung regenerirt, — durch alkoholisches Ammoniak bei 100° unter Toluidinabspaltung verändert, — durch Reductionsmittel in die Reductionsproducte des *p*-Methylisatins verwandelt, — durch Behandeln mit Chlorphosphor und darauf folgende Redaction in von den Einwirkungsproducten auf *p*-Methylisatin sich unterscheidende Farbstoffe übergeführt²⁾. — Die Ausbeute an reinem Imesatin beträgt unter Umständen bis gegen 70 pCt.

p-Methylimesatin oder *p*-Methylisatinimid:
(Diimido-*p*-methylisatin).

Wird das eben beschriebene *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid mit alkoholischem Ammoniak 2—3 Stunden auf 100° erwärmt, so findet sich in der purpurvioletten Lösung ein krystallinischer Körper, der durch

¹⁾ Skraup, diese Berichte XIII, 2086.

²⁾ Dieser Umstand sowie die Bildung von Alkalisalzen, die leichte Regenerirbarkeit des Körpers aus *p*-Methylisatin und *p*-Toluidin durch Erwärmen mit absolutem Alkohol, ferner seine Nichtreducirbarkeit durch Schwefelammonium, mit dem die Isatinäther sofort Indigo liefern (Baeyer und Oeko-

wiederholtes Auskochen mit Alkohol fast farblos erhalten wird; der alkoholische Auszug enthält neben etwas Farbstoff, wie ihn auch Sommaruga und Reichardt¹⁾ bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf gewöhnliches Isatin unter Druck beobachtet haben, hauptsächlich freies Toluidin.

Das nahezu ungefärbte Product krystallisirt aus sehr viel heissem Alkohol in äusserst feinen, seideweichen Nadeln, die sich auf dem Filter zu einer papierähnlichen, silberglänzenden Masse zusammenschlagen, zeigt die Zusammensetzung eines methylylirten Imesatins, —

0.1586 g Substanz ergaben 0.3916 g Kohlensäure und 0.0744 g Wasser, entsprechend 67.339 pCt. Kohlenstoff und 5.21 pCt. Wasserstoff,

	Ber. für $C_9H_8N_2O$	Gefunden
C	67.50	67.339 pCt.
H	5.00	5.21

— und ist aus dem Toluyylimid durch Ersetzung der Toluygruppe durch Wasserstoff entstanden:

p-Toluy-*p*-Methylimesatin: $C_9H_7NO \cdot N(C_7H_7)$,

p-Methylimesatin: $C_9H_7NO \cdot NH$.

In seinen Eigenschaften ist es wesentlich verschieden von dem von Laurent²⁾ durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Isatinlösung gewonnenen Imesatin; es ist schwach hellgelb, fast farblos, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer löslich selbst in siedendem, wird durch Säuren und Basen nicht in *p*-Methylisatin zurückverwandelt und gleicht in hohem Grade dem von Sommaruga³⁾ dargestellten Imesatin oder Diimidoisatin, für welches dieser eine Verdoppelung der Formel für nothwendig erachtet hat; eine Verdoppelung der Molecularformel dieses methylylirten Imesatins dürfte hiernach gleichfalls erforderlich sein.

p-Methylisatin.

Es ist bereits erwähnt, dass das *p*-Methylisatin-*p*-toluyylimid beim Behandeln mit Salzsäure Wasser aufnimmt und sich unter Toluidin-

nomides, diese Berichte XV, 2101), scheinen darauf hinzuweisen, dass die Hydroxylgruppe in dem vorliegenden Producte nicht angegriffen ist, und dass, gleichwie in den übrigen substituirten Imesatinen, der Ammoniakrest an den

Ketonkohlenstoff sich angelagert hat, also $(C_7H_6) \left\langle \begin{array}{l} \text{CN}(C_7H_7) \text{---} C(OH) \\ \text{---} N \text{=} \text{=} \end{array} \right.$

¹⁾ v. Sommaruga und Reichardt, diese Berichte X, 434; v. Sommaruga, Ann. Chem. Pharm. 190, 371.

²⁾ Laurent, J. pr. Chem. 25, 457.

³⁾ v. Sommaruga, Ann. Chem. Pharm. 190, 371 und 194, 85; diese Berichte XII, 979.

abspaltung in *p*-Methylisatin $C_8H_7(CH_3)NO_2$ verwandelt; nur bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist Erwärmen nöthig, mit concentrirter Salzsäure findet der Uebergang schon in der Kälte unter vorübergehender Bildung eines durch seine Braunfärbung sich kennzeichnenden Zwischenproductes statt, das nicht isolirt werden konnte. Das in der salzsauren Lösung sich abscheidende Product ist tief roth gefärbt, das Filtrat enthält etwas Methylisatin neben salzsaurem Toluidin, das durch das Platinsalz (gefunden 31.43 pCt., berechnet 31.225 pCt. Platin) identificirt wurde. Wird zur Umwandlung des Toluylimids Natronlauge statt Salzsäure angewendet, so ist längeres Kochen erforderlich, und aus der gelben alkalischen Lösung wird durch Salzsäure das *p*-Methylisatin ausgefällt. Ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure ist in jedem Falle zu vermeiden, da er die Löslichkeit des *p*-Methylisatins sehr erhöht, — ist er vorhanden, so thut man gut, die Lösung annähernd zu neutralisiren. — Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol wird das *p*-Methylisatin leicht rein erhalten; — durch die Analysen wurden gefunden aus:

0.2428 g Substanz 0.5944 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser, entsprechend 66.77 pCt. Kohlenstoff und 4.85 pCt. Wasserstoff;

0.2122 g Substanz 0.5208 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser, entsprechend 66.93 pCt. Kohlenstoff und 5.05 pCt. Wasserstoff, und

0.2020 g Substanz bei 757 mm Barom. und 17° Temperatur ein Volumen von 15.5 ccm, entsprechend 8.87 pCt. Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_9H_7NO_2$	I.	II.	III.	
C	67.08	66.77	66.93	—	
H	4.35	4.85	5.05	—	»
N	8.69	—	—	8.87	»
O	19.87	—	—	—	»
	99.99.				

Das *p*-Methylisatin ist isomer mit dem von Baeyer und Oekonomides ¹⁾ aus Isatinsilber und Jodmethyl dargestellten Aether, geruchlos, krystallisirt aus Alkohol oder noch besser aus Salzsäure in schönen, tief rothen, durchsichtigen, dem Chromsäureanhydrid ähnlichen Krystallen, aus Wasser in glänzenden, rothen Blättchen und schmilzt bei 187° zu einer rothen Flüssigkeit. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in heisser Salzsäure und in Alkohol, löst sich in Alkalien mit tiefvioletter, beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen, unter Bildung *p*-methylisatinsaurer Salze, gelber Farbe und wird durch Zusatz von Salzsäure regenerirt; seine Lösung färbt die Haut kirschroth. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit

¹⁾ Baeyer und Oekonomides, diese Berichte XV, 2093.

tief rother Farbe aufgenommen, durch Wasser wieder ausgefällt, zeigt die Indophenin- und mit Hydroxylamin die Keton-Reaction und liefert überhaupt ähnliche Condensations- und Substitutionsproducte wie das gewöhnliche Isatin. — Der Wiedergewinnung des *p*-Methylisatin-*p*-toluylimids durch Erwärmen äquivalenter Mengen *p*-Methylisatins und *p*-Toluidins unter Zusatz von absolutem Alkohol ist bereits gedacht, — eine Anzahl entsprechender und in ihren Eigenschaften der erwähnten ähnlicher, besonders schön krystallisirender Verbindungen wurde nach der gleichen, früher schon von Engelhardt¹⁾ und Schiff²⁾ für die Darstellung substituierter Imesatine angewandten Methode gewonnen, indem statt des *p*-Toluidins andere primäre Basen auf *p*-Methylisatin einwirkten.

Substituirte *p*-Methylimesatine:

Phenyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatinphenylimid, $C_8H_4(CH_3)NO \cdot N(C_6H_5)$, scheidet sich schon aus der heissen, mit der äquivalenten Menge Anilin versetzten, concentrirten, absolutalkoholischen *p*-Methylisatinlösung aus; es bildet dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen, die bei 239—240° schmelzen, wenig löslich in Wasser und kaltem, leichter in heissem Alkohol mit orange-gelber Farbe; es gleicht in seinen sonstigen Eigenschaften dem *p*-Toluylimid, zersetzt sich unter Wasseraufnahme mit Salzsäure leicht in *p*-Methylisatin und Anilin, liefert mit Natronlauge ein unbeständiges Salz und beim Erwärmen eine gelbe Lösung von *p*-methylisatinsaurem Natron, aus der Salzsäure *p*-Methylisatin fällt. — Die Analyse des Körpers ergab:

aus 0.2048 g Substanz 0.5700 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser, entsprechend 75.90 pCt. Kohlenstoff und 5.5 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N_2O$	Gefunden
C	76.27	75.90 pCt.
H	5.08	5.5 >

m-Brom-*p*-toluyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-*m*-brom-*p*-toluylimid, $C_8H_4(CH_3)NO \cdot N(C_7H_6Br)$, wurde in entsprechender Weise dargestellt, ist jedoch löslicher in Alkohol und scheidet sich aus der erkalteten Lösung in ziegelrothen, durchsichtigen Nadeln und Prismen aus, die bei 210° schmelzen; von Salzsäure und Natronlauge wird es in seine Componenten resp. in *p*-methylisatinsaures Salz gespalten. — Durch die Analyse wurden aus

0.2528 g Substanz 0.5412 g Kohlensäure und 0.0962 g Wasser, entsprechend 58.39 pCt. Kohlenstoff und 4.22 pCt. Wasserstoff erhalten.

¹⁾ Engelhardt, J. pr. Chem. 65, 260 und 265.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 144, 45.

Ber. für $C_{16}H_{13}BrN_2O$		Gefunden
C	58.36	58.39 pCt.
H	3.95	4.22 ,

o-Toluyll-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-*o*-toluylimid, $C_8H_4(CH_3)NO \cdot N(C_7H_7)$, isomer mit dem oben beschriebenen *p*-Toluylimid, das das Ausgangsproduct für diese sämtlichen Derivate bildet, wird ebenfalls erst aus der erkalteten alkoholischen Lösung gewonnen; es krystallisirt in schönen, rothen, durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten Krystallen von anscheinend rhombischem Habitus, welche durch Pyramidenflächen zugespitzt sind, schmilzt bei 191° und wird durch Salzsäure und heisse Natronlauge zerlegt.

0.2914 g Substanz lieferten bei der Analyse 0.8188 g Kohlensäure und 0.1547 g Wasser, entsprechend 76.63 pCt. Kohlenstoff und 5.90 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	76.80	76.63 pCt.
H	5.60	5.90 ,

p-Methylnitrosooxindol.

Das Product wurde, wie früher¹⁾ das Nitrosooxindol, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das entsprechende Isatin gewonnen. 1 Mol. *p*-Methylisatin wurde mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Mol. Soda in weingeistiger Lösung angestellt, die Lösung, aus der ein Theil des gebildeten Productes sich nach vierundzwanzigstündigem Stehen bereits in schönen, gelben Prismen abgeschieden hatte, mit Wasser vollkommen ausgefällt und der gesammelte Niederschlag aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. — Die ausgeführten Analysen ergaben

aus 0.2196 g Substanz 0.4909 g Kohlensäure und 0.0932 g Wasser, entsprechend 60.97 pCt. Kohlenstoff und 4.71 pCt. Wasserstoff, und

aus 0.2158 g Substanz bei 754 mm Barom. und 22° Temperatur ein Volumen von 30.6 ccm, entsprechend 15.93 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I	II	
C	61.36	60.97	—	
H	4.54	4.71	—	,
N	15.91	—	15.93	,

Das *p*-Methylnitrosooxindol, $C_9H_8(NO)NO$, krystallisirt in langen, durchsichtigen, gelben Prismen, die beim Trocknen matt und undurchsichtig werden, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und in Kali unzersetzt mit gelber Farbe lösen; sein Schmelzpunkt liegt bei $225-226^\circ$.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XVI, 513.

p-Methylindophenin.

Die rothe Lösung von *p*-Methylisatin in concentrirter Schwefelsäure färbt sich wie diejenige des Isatins¹⁾ beim Versetzen mit Steinkohlentheerbenzol intensiv blau, und beim Einschütten in Wasser scheidet sich flockiges *p*-Methylindophenin aus. Bei den früheren Versuchen war, entsprechend der Auffassung des Körpers als Condensationsproductes von 1 Mol. Isatin und 2 Mol. Benzol, nur ein kleiner Ueberschuss von Benzol angewendet worden, — doch war nach dem Auskochen mit Wasser, aus dem das nicht angegriffene *p*-Methylisatin sich unverändert wieder ausschied, die Ausbeute an *p*-Methylindophenin so gering, dass von dem theoretischen Verhältnisse abgesehen und die Lösung des *p*-Methylisatins mit einem sehr grossen Ueberschusse Benzols geschüttelt wurde. Das gebildete Product wurde in Wasser gegossen, das Benzol abgehoben, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgekocht; das Wasser färbte sich schwach violett, enthielt aber kein Isatin mehr in nachweisbarer Menge. — Nach der jüngst stattgehabten Veröffentlichung über das Thiophen²⁾ wurden mit gleichem Erfolge 104 g Benzol auf 1 g *p*-Methylisatin angewendet.

Das getrocknete *p*-Methylindophenin wurde analysirt, doch stimmten auch in dem vorliegenden Falle³⁾ die erhaltenen Daten nur sehr annähernd mit den verlangten Zahlen überein; es wurden

	berechnet für C ₁₃ H ₉ NOS	gefunden	
		I.	II.
C	68.72	65.45	65.53 pCt.
H	3.96	4.5	4.43 > ;

Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Das *p*-Methylindophenin bildet gleichfalls ein indigblaues Pulver, das beim Reiben Kupferglanz zeigt und beim Erhitzen verkohlt; es löst sich wenig, mit schwach violetter Farbe, in Wasser, mit tiefblauer Farbe in Alkohol und Eisessig, leichter in concentrirter Schwefelsäure und heissem Phenol, aus denen es durch Wasser resp. Alkohol unverändert wieder ausgefällt wird; — die zweite Analyse war mit in Phenol gelöstem Producte ausgeführt. Beim Behandeln mit Zink und Eisessig bildet es eine hellgrüne Küpe, die beim Stehen an der Luft wieder tiefblau wird und nach dem Einengen unverändertes *p*-Methylindophenin hinterlässt.

Ueber einige weitere Substitutions- und die Reductionsproducte werde ich in einer folgenden Mittheilung berichten.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XII, 1310.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 1465.

³⁾ Vgl. Baeyer, diese Berichte XVI, 1478.

423. Friedrich Urech: Ursächlicher Zusammenhang zwischen Löslichkeits- und optischer Drehungserscheinung bei Milchzucker und Formulirung der Uebergangsgeschwindigkeit seiner Birotation in die normale.

(Eingegangen am 15. August.)

Der Uebergang der Birotation des Milchzuckers in die normale und die Auflösungsgeschwindigkeit desselben in Wasser werden durch Temperatur, Zusätze von Säuren oder Alkalien beschleunigt, woraus zu schliessen ist, dass der birotirende Milchzucker schwerer löslich ist als der normal rotirende. Schüttelt man gleichmässig staubfeinen Milchzucker im Ueberschuss mit einer ungenügenden Menge Wasser, so erhält man eine momentan gesättigte Lösung und dieselbe zeigt Birotation, allmählich löst sich aber noch mehr, bis gegen dreifache Menge Milchzucker auf in dem Zeitmaasse, als die Birotation in die normale, also polymolekularer in einfacher molekularen Milchzucker übergeht. So erklärt sich, dass wenn man bei z. B. um etwa 20° auseinanderliegenden Temperaturen rasch zwei momentan gesättigte Lösungen, jede durch Schütteln während fünf Minuten mit gleichviel Wasser herstellt, die bei der höheren Temperatur dargestellte nach Abkühlen zur niedrigeren nicht so viel Milchzucker wieder ausscheidet als sie mehr gelöst enthielt, sondern sehr viel weniger, denn die grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur ist nicht nur durch die Temperaturdifferenz allein bewirkt, sondern auch durch den bei höherer Temperatur bewirkten schnelleren Uebergang von birotirendem (polymolekularen) in normal rotirenden (einfacher molekularen) Milchzucker, welcher letzterer viel leichter löslich ist. Ueber die Löslichkeit des Milchzuckers finden sich in der Literatur wenig bestimmte Zahlenangaben, was schon auf einen nicht gewöhnlichen Löslichkeitsvorgang deutet, hierfür für die langsame Erreichung des Löslichkeitsmaximums bei einer bestimmten Temperatur ist nun im Uebergang der einen molekularen Beschaffenheit in die andere die auch den optisch polaren Veränderungen zu Grunde liegende Ursache voranzusetzen.

Der Uebergang der Birotation des Milchzuckers zur normalen lässt sich, da er bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden erfordert, polarimetrisch leicht in kurzen, aufeinander folgenden Zeitintervallen seiner Geschwindigkeit nach messen¹⁾. Die durch Eintragen der Zeiten und dazu gehörenden übernormalen Rotationswerthe in ein Curvennetz erhaltenen Curven sind von der Gestalt derjenigen für die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose²⁾ und lassen sich auch in die

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Diese Berichte.

nämliche Formel fassen. Es ist der natürliche Logarithmus der restierenden übernormalen Rotationsgrade u , negativ genommen gleich dem Produkt aus einem Einwirkungscoefficienten a in die zugehörige verbrauchte Zeit t , und für eine beizufügende Constante ist der log. nat. der anfänglich übernormalen Rotationsgrade u_0 zu setzen

$$-\log. \text{ nat. } u = at + C = at - \log. \text{ nat. } u_0,$$

$$\text{daraus } a = \frac{\log. \text{ nat. } \frac{u_0}{u}}{t}.$$

Versuchsserien.

t	$\log. a$	t	$\log. a$
18'	$\bar{3}.95356$	6'	$\bar{2}.17977$
42'	$\bar{3}.99559$	30'	$\bar{2}.11153$
75'	$\bar{2}.05580$	47'	$\bar{2}.15604$
135'	$\bar{3}.97580$	72'	$\bar{2}.15246$
231'	$\bar{3}.97335$	90'	$\bar{2}.15618$
		100'	$\bar{2}.13558$

Durch Differenziren obiger Gleichung erhält man $\frac{du}{dt} = au$, d. i. dieselbe Gleichung, welche auch zur Ableitung des Inversionsgeschwindigkeitscoefficienten diente, es ist nun zwar die Inversion der Saccharose durch Säuren ein atommechanischer Vorgang, die Retrorotation (d. i. Uebergang der Birotation in die normale) des Milchezuckers ein molekularmechanischer, beiden ist jedoch das gemeinsam, dass sie unbegrenzt und nicht umkehrbar sind und dass der Zucker der einzig wirksame Körper ist, dessen Masse während des Vorganges hauptsächlich alterirt wird, denn für die Inversion bleibt die wässrige Säuremenge, für die Retrorotation die Wassermenge so viel wie constant.

Stuttgart, Chem. Labor. d. techn. Hochschule, August 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Natriumalkoholate von de Forcrand (*Compt. rend.* 97, 108).

Ueber Baryumalkoholat von demselben (*Compt. rend.* 97, 170).
Verfasser hat die festen Alkoholate in Wasser gelöst und dabei folgende Wärmewerthe beobachtet:

(C_2H_5NaO, Aq)	+ 13.47 Cal.
$(C_2H_5NaO + 2C_2H_6O, Aq)$		+ 10.46 »
$(C_2H_5NaO + 3C_2H_6O, Aq)$		+ 12.36 »
$(C_2H_5Ba\frac{1}{2}O, Aq)$	+ 9.88 »

Wenn Natrium auf überschüssigen Alkohol einwirkt, so dass sich eine Lösung von Natriumalkoholat bildet, werden 44.7 Cal. entwickelt. Die Lösungswärme des Alkoholates in viel Alkohol beträgt ferner circa 12.2 Cal. Es folgt daraus, dass die Bildung des festen Natriumalkoholates aus Natrium und Alkohol etwa 32.5 Cal. entwickelt, d. i. nahezu ebenso viel als die Bildung des festen Natriumhydrates aus Natrium und Wasser (33.3 Cal.).

Horstmann.

Bildungswärme der Fluorverbindungen des Kaliums von Guntz (*Compt. rend.* 97, 256). Verfasser hat einige Wärmewerthe bezüglich der Bildung von Kaliumfluorverbindungen gemessen, die auch von anderen Beobachtern schon gemessen worden sind.

Horstmann.

Ueber die Verbindungswärme von Sauerstoff mit Kohlenstoff von A. Boillot (*Compt. rend.* 97, 490). Verfasser berechnet aus der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Kohlenoxyds die Vergasungswärme des festen Kohlenstoffs (was schon öfter versucht worden ist), und verspricht die Einwürfe, welche gegen diese Rechnung erhoben werden können, demnächst zu discutiren.

Horstmann.

Ueber Lösungen von W. Alexejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 195). Um den Vorgang der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten in seiner einfachsten Form beobachten zu können, benutzte Verfasser das Wasser und Anilin. Er erhielt hierbei folgende Zahlen, welche die Löslichkeit durch den Procentgehalt der Lösung bei den entsprechenden Temperaturenausdrücken:

Gehalt an Anilin in Procenten:

+3.11 | 3.58 | 5.25 | 14.11 | 21.01 | 36.87 | 74.06 | 84.03 | 93.96 | 94.57 | 95.02 | 95.42

Temperatur der Trübung der Lösung:

16° | 55° | 77° | 142° | 156° | 164.5° | 157.5° | 137° | 68° | 39° | 25° | 8°

Werden diese Resultate durch eine Curve ausgedrückt, indem auf der Abscissenaxe die Temperaturen und auf der Ordinate der Gehalt der Lösung aufgetragen werden, so lässt sich das Wesen des ganzen Vorgangs, d. h. das Vorhandensein zweier Lösungen und der allmähliche Uebergang zu einem Gemische, in welchem weder die lösende noch die in Lösung übergehende Flüssigkeit zu unterscheiden sind, leicht überblicken. Ebenso typisch verläuft dieser Vorgang mit dem Amyl- oder Isobutylalkohol und Wasser, wenn nur dabei die Temperatur hoch genug ist um die Bildung von Hydraten zu verhindern. Mit vollkommen chemisch reinem Phenol und Wasser werden folgende, von den früheren etwas abweichende Resultate erhalten.

Gehalt an Phenol in Procenten:

7.12 | 10.20 | 15.31 | 26.15 | 28.55 | 36.70 | 48.86 | 61.15 | 71.97

Temperatur der beginnenden Trübung:

+ 1° | 45° | 60° | 67° | 67° | 67° | 65° | 53° | 20°

Alexejew ist der Ansicht, dass die Temperatur der eintretenden Trübung sehr charakteristisch ist und als ein höchst empfindliches Mittel zur Beurtheilung der Reinheit eines Körpers benutzt werden könnte. Diese Temperatur wird nämlich von einer geringen Beimengung eines fremden Stoffes viel bedeutender verrückt, als z. B. die Siedetemperatur. Die Betrachtung der Löslichkeitscurve des Wassers und Phenols ergibt, dass man es hier, ebenso wie beim Wasser und Anilin, mit Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten zu thun hat, dass also in diesen Temperaturgränzen die Veränderung des Aggregatzustandes des Phenols nicht zu bemerken ist. Mit Salicylsäure angestellte Versuche dagegen ergaben, dass Lösungen sowohl von flüssiger, als auch von fester Säure im Wasser erhalten werden können (*diese Ber.* 1882. 2369). Analog der Salicylsäure verhalten sich auch andere feste Körper, z. B. die Metanitrobenzoësäure:

Procentgehalt dieser Säure in Wasser	Temperatur der Trübung		
	bei + 61°	scheidet sich eine feste Säure aus	
73.77			
60.45	» 99°	» » » flüssige	» »
55.78	» 103°	» » » »	» »
40.18	» 107.5°	» » » »	» »
21.30	» 103.5°	» » » »	» »
11.38	» 101°	» » » »	» »
6.90	» 90.5°	» » » »	» »
4.06	» 76°	» » » »	» »
3.69	» 73.5°	» » » »	» »
3.05	» 66°	» » » »	» »
2.03	» 50°	» » » feste	» »

Die Lösungen von flüssiger Salicylsäure bei Temperaturen unter 90° und von Nitrobenzoësäure unter 107° müssen als übersättigte Lösungen und zu gleicher Zeit als Lösungen, die mit Berücksichtigung des in ihnen aufgelösten Stoffes überkühlt sind, angesehen werden. Der Unterschied im Schmelzpunkte eines Körpers und der Temperatur, bei welcher derselbe Körper in seiner Lösung noch in flüssigem Zustande vorhanden sein muss, kann ein sehr bedeutender sein. So z. B. erreicht dieser Unterschied fast 150°, wenn eine 20procentige Lösung von Salicylsäure in schwachem Alkohol diese Säure bei +13° noch als Flüssigkeit enthält. Endlich gelang es auch eine Lösung von festem Phenol in Wasser darzustellen. Dazu wurde eine ungesättigte Lösung (von 6.45 procentigem Phenol) in Wasser angewandt, da die Löslichkeit eines Körpers im festen Zustande immer geringer ist, als im flüssigen. Eine solche Lösung schied beim Abkühlen bis auf -1° Eis aus; wurde nun jetzt ein Stückchen eines Phenolkrystals hineingeworfen, so erhielt man einen Krystallbrei von Phenol und Eis, der beim Erwärmen auf +9° eine vollkommen klare Lösung gab, und zwar eine Lösung von festem Phenol, denn beim Abkühlen desselben begann eine Ausscheidung von Phenolkrystallen. Zur genaueren Charakterisirung der Isomerie der fest oder flüssig gelösten Salicylsäure untersuchte Alexejew diese Lösungen in thermischer Hinsicht, indem er 5—7procentige Salicylsäurelösungen bis auf 100° erwärmte und dann in ein Calorimeter brachte. Eine Reihe dieser calorimetrischen Versuche stellte er mit direkt auf 100° gebrachten Lösungen, eine andere dagegen mit Lösungen an, die vorher auf 106—108° (zur Ueberführung des festen Säure in die flüssige) erwärmt worden waren. Es erwies sich hierbei, dass während 1 g einer Lösung von fester Salicylsäure 93.28 und 94,7 Cal. an das Calorimeter abgab, auf 1 g flüssiger Säurelösung nur 83.54 bis 87.72 Cal. kamen. Aus der Gesammtheit der erhaltenen Resultate zieht Alexejew folgende allgemeine Schlussfolgerungen:

1. Die Hypothese, nach welcher die Körper vor dem Gelöstwerden erst in den flüssigen Zustand übergehen, kann nicht mehr als richtig gelten.

2. Die Löslichkeit eines Körpers wird von der Cohäsionskraft seiner Moleküle bedingt, denn je schwächer die Cohäsion, desto grösser die Löslichkeit. Bei ein und derselben Temperatur löst z. B. Wasser mehr flüssige als feste Salicylsäure auf.

3. Zwischen Lösungen und chemischen Verbindungen besteht ein wesentlicher Unterschied, denn während in ersteren die Gleichartigkeit durch Abkühlen gestört wird, muss zum Zerstören der letzteren eine Temperaturerhöhung eintreten. Bei der Entstehung von Lösungen wirkt die Cohäsionskraft, von deren Grösse nun auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften des entstehenden Produktes abhängen, was wiederum bei der Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung niemals der Fall ist.

4. Von den Lösungen müssen flüssige Gemische unterschieden werden, da diese sich zu den Lösungen ebenso verhalten, wie isomorphe Gemenge zu Legirungen.

5. Uebersättigte Lösungen sind solche, in denen der gelöste Stoff überkühlt ist, d. h. trotz einer unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur sich dennoch im flüssigen Zustande befindet. Jawein.

Ueber den Wärmeeffekt bei der Bildung von Lösungen von W. Alexejew (Protok. d. J. d. russ.-chem. Gesellsch. 1883 (1) 361). Bei der Entstehung von Lösungen lässt sich, wenn zu gleicher Zeit keine chemische Vereinigung der angewandten Flüssigkeiten erfolgt, immer eine Wärmeabsorption beobachten. Wenn aus zwei Flüssigkeiten ein Gemisch entsteht, so erreicht der Wärmeeffekt sein Maximum dann, wenn gleiche Mengen derselben zusammengebracht werden. So z. B. werden bei der Entstehung von 100 Th. eines Gemisches von Benzol mit Anilin folgende Wärmemengen absorbiert:

Bei einem Gehalt von	5 pCt. Benzol	26.5 Wärmeeinheiten
» » » »	32 » »	154.0 »
» » » »	48.4 » »	182.5 »
» » » »	77 » »	145.0 »
» » » »	94 » »	51.0 »

Wenn jedoch wirkliche Lösungen entstehen, so wird desto mehr Wärme absorbiert, je grösser die Menge des einen der beiden Bestandtheile der Lösung wird. Bei der Bildung z. B. von 100 Th. einer 1.85 pCt. Anilin enthaltenden wässrigen Lösung werden 5 Wärmeeinheiten absorbiert, während zur Bildung derselben Menge bei einem Gehalt von 97.01 pCt. Anilin 228 Einheiten verbraucht werden. Die beim Lösen von Isobutylalkohol in Wasser beobachtete Wärmeaus-

scheidung wird durch die Entstehung eines unbeständigen Hydrats bedingt. (Untersuchung wird fortgesetzt.)

Jawein.

Notizen zur Elektrolyse von W. Tichomirow und A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 421). Lässt man unter Anwendung von Zinkelektroden den Volta'schen Bogen durch Wasser, neutrale oder alkalische Lösungen von Salzen schlagen, so verwandelt sich das Zink in Dampf, der in Folge der Abkühlung durch das Wasser als ein höchst feiner Staub niedergeschlagen wird. Dieser Staub kann nun den bei der Elektrolyse sich ausscheidenden Sauerstoff vollkommen zurückhalten und je nach der zugleich stattfindenden Temperatursteigerung ganz selbstständig soviel Wasserstoff frei machen, dass letzterer zu Reduktionen benutzt werden kann. Auch zum Zerkleinern von Metallen kann der Volta'sche Bogen Anwendung finden, denn zu dem Zwecke braucht man nur die zu verkleinernden Metalle als Elektroden einzuschalten. — **Bildung von Boreisen.** Dasselbe entsteht beim Schmelzen von borsauerm Eisen durch den Volta'schen Flammenbogen in einem Graphittiegel in Gegenwart von Zucker oder Paraffin. Man erhält das Boreisen als ein silberähnliches Metall, dessen Härte grösser ist, als die des Stahles. In Säuren löst es sich unter Ausscheidung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxydsalzen. Nach den ausgeführten Eisenbestimmungen zu urtheilen, enthält das Boreisen 2.66—3.29 pCt. Bor, was dem Gehalte an Kohlenstoff im Gusseisen entspricht. Man hat es also wohl mit einer isomorphen Ersetzung des Kohlenstoffs durch Bor zu thun.

Jawein.

Elektrolyse der Lösungen von Ammoniak und Ammoniaksalzen mit Kohlelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 281—287).

Döbner.

Elektrolyse des Glycerins mit Elektroden von Kohle und Platin von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 287—293).

Döbner.

Ueber das Molekularvolumen flüssiger Körper von H. Schiff (*Gazz. chim.* XIII, 177—279).

Döbner.

Ueber die Atomrefraktion des Schwefels von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 296; vergl. *diese Berichte* XV, 2878).

Döbner.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Constitution organischer Körper von O. Bernheimer und R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 317—320).

Döbner.

Ueber die specifischen Volumina der Ester der Fettreihe von Emil Elsässer (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 302—338). Die Resultate dieser Abhandlung sind in folgenden Tabellen zusammengefasst:

I. Tabelle der Siedepunkte bei 760 mm.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	32.3	57.5	79.9	102.3	92.3	116.7
Aethyl-	54.4	77.1	98.3	119.9	110.1	134.3
Propyl-	81.0	100.8	122.2	142.7	133.9	155.9
Isobutyl-	97.9	116.3	136.8	156.9	146.6	168.7
Amyl-	123.3		160.2	178.6	168.8	

II. Tabelle der specifischen Gewichte bei den in Tabelle I. angeführten Siedepunkten.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	0.95196	0.88086	0.83680	0.80261	0.80397	0.77518
Aethyl-	0.86667	0.82673	0.79868	0.76940	0.77725	0.74764
Propyl-	0.82146	0.79439	0.77201	0.74569	0.74647	0.72740
Isobutyl-	0.78287	0.77080	0.74424	0.71630	0.73281	0.70549
Amyl-	0.77027		0.73646	0.71148	0.70762	

III. Tabelle der specifischen Volumina.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	62.84	83.77	104.86	126.75	126.54	149.60
Aethyl-	85.14	106.15	127.37	150.37	148.86	173.44
Propyl-	106.83	128.06	149.87	173.89	173.71	197.47
Isobutyl-	129.95	150.10	174.23	200.53	196.01	223.40
Amyl-	150.21		195.04	221.52	223.04	

Pinner.

Ueber die Schmelzbarkeit der Salze von E. Maumené (*Compt. rend.* 97, 45) Verf. hat die Schmelzpunkte von Salzgemischen untersucht und gefunden, dass sie meist keinen bestimmten Schmelzpunkt, oder vielmehr, was allein untersucht worden ist, keinen bestimmten Erstarrungspunkt zeigen, sondern innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls erstarren. Untersucht wurden Gemische von Nitraten des

Kaliums mit Natrium, Silber und Calcium. Der Erstarrungspunkt des geschmolzenen Kaliumnitrats wurde zu 327° , der des Natriumnitrats zu 298° gefunden. Ein Gemisch von 3 Aeq. KNO_3 mit 1 Aeq. NaNO_3 erstarrt zwischen $265-247^{\circ}$, von 2 Aeq. KNO_3 und 1 Aeq. NaNO_3 bei 244° , von gleichen Aeq. KNO_3 und NaNO_3 bei 219° , von 1 Aeq. KNO_3 mit 2 Aeq. NaNO_3 zwischen $242-224^{\circ}$, von 1 Aeq. KNO_3 mit 3 Aeq. NaNO_3 zwischen $267-237^{\circ}$. Ein Gemisch von 1 Aeq. KNO_3 mit 1 Aeq. AgNO_3 erstarrt zwischen $169-121^{\circ}$, gleiche Gewichtstheile beider zwischen $191-131^{\circ}$, ein Gemisch von 1 Aeq. NaNO_3 und 1 Aeq. AgNO_3 bei 251.5° , von 2 Aeq. NaNO_3 und 1 Aeq. AgNO_3 bei 263° ; ein Gemisch aller drei Salze zu gleichen Aeq. zwischen $190-130^{\circ}$. Salpetersaures Calcium, welches erst in Dunkelrothgluth und unter Zersetzung schmilzt, löst sich leicht in verflüssigten NaNO_3 und ein Gemenge beider zu gleichen Aeq. erstarrt bei $235-216^{\circ}$. Pinner.

»A long Flame Bunsen Burner« von W. Ramsay (*Chem. News.* 48, 2). Es wird ein dem Verbrennungsofen von Muencke ähnlicher Apparat beschrieben. Schertel.

Untersuchungen über die Elektrolyse des Chlornatriums von Laurent Naudin und A. Bidet (*Bull. soc. chim.* 40, 2—14). Die Verfasser haben Kochsalzlösungen elektrolytirt, wobei die Pole entweder in dasselbe Gefäss tauchten und durch keine resp. eine hölzerne resp. aus Gaskohle bereitete Scheidewand getrennt waren oder in zwei verschiedene, durch ein Rohr verbundene Gefässe eintauchten. Es wurde nach gewissen Zeiträumen die entstandene unterchlorige Säure, ferner das gelöste Chlorgas, das entwickelte Chlor und das im unzersetzten Chlorid enthaltene Chlor bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind zu Tabellen geordnet und der Gang der Zersetzung durch Curven versinnlicht. Die Verfasser resumiren sich dahin, dass 1) die Ausbeute an aktivem Chlor (d. h. entwickeltes und gelöstes Chlorgas sowie das Chlor des Hypochlorits) beeinflusst wird von der Art der Einwirkung des Stromes, und zwar in gewissen Fällen (geringerer Widerstand) sich bis auf das sechsfache bei Benutzung derselben elektromotorischen Kraft steigern lässt, und dass 2) die Wiedergewinnung (rotation) des Chlors in der Industrie mit geeignet construirten Apparaten und schwacher elektromotorischer Kraft möglich ist. Gabriel.

Ueber Lichtempfindlichkeit des Kaliumpermanganates von A. Reissmann (*Pharm. Centralhalle* 1883, 302). Krystalle von Kaliumpermanganat welche etwa 1 Jahr in gut verschlossener Flasche im zerstreuten Tageslichte gestanden hatten, hinterliessen beim Auflösen einen feinen Niederschlag von Manganhyperoxyd. Es müssen daher Krystalle wie Lösungen von Permanganat vor Licht geschützt werden. Schertel.

Ueber einige Reaktionen des gasförmigen Phosphorwasserstoffs von A. Gavazzi (*Gazz. chim.* XIII, 324). Durch Einwirkung eines starken Ueberschusses von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf eine wässerige, neutrale Lösung von Platinchlorid entsteht ein Niederschlag der ockergelben Verbindung $P + PH_3$, welche in Wasser und Salzsäure unlöslich ist, an der Luft bei $100-110^\circ$ oder auch in Berührung mit rauchender Salpetersäure sich entzündet. — Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine salzsaure Lösung von arseniger Säure entsteht Phosphorarsen, AsP . — Phosphorwasserstoff und Kaliumpermanganat reagiren nach den Gleichungen: $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_3 + H_2O + 2MnO_2$ und $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_4 + H_2O + Mn_2O_3$.

Döhner.

Ueber Ammoniumarseniat von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 300). Die Ammoniumarseniate sind selbst bei $450^\circ C$. noch beständig. Wird arsenhaltiges Wismuthsubnitrat mit der zehnfachen Menge Ammoniak geschüttelt oder erwärmt und einige Tropfen der Lösung auf dem Objectivglase über freier Flamme eingedampft, so wird Ammoniumnitrat zersetzt, während das Ammoniumarseniat in charakteristischer Krystallform unter dem Mikroskope oder der Lupe erkennbar bleibt.

Schertel.

Ueber die Verbindungsform in welcher der Kohlenstoff im Stahle vorhanden ist von Frederik Abel und W. H. Deering (*Chem. Soc.* 1883, 303—316). Die folgenden Versuche wurden mit 0,6 Zoll dicken Stahlscheiben ausgeführt, welche aus einem einzigen kalt gewalzten Stabe geschnitten waren, dessen Kohlenstoffgehalt 1.108 pCt. betrug. Eine Anzahl dieser Platten wurde gehärtet und zeigte dann 1.128 pCt. C, andere wurden angelassen ($0.920-0.860$ pCt. C). Unter gelindem Wärmen in Salzsäure von 1,10 pCt. gelöst, hinterliess der ursprüngliche (kaltgewalzte) Stahl 0.096 pCt., der gehärtete 0.035 pCt., der angelassene 0.052 pCt. ungebundenen Kohlenstoff. In einer kalt gesättigten, mit $\frac{1}{20}$ Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumbichromat verhielten sich die verschiedenen Proben folgendermassen: die kalt gewalzte Stahlplatte löste sich rasch und hinterliess eine geringe Menge schwarzer magnetischer Flitterchen, welche aus 1.039 C und 5.87 Fe bestanden. Die angelassene Probe wurde erst nach 5 Stunden angegriffen und hinterliess schwarze magnetische Schüppchen aus 0.830 C und 4.74 Fe bestehend. Die gehärtete Platte, welche unter beträchtlicher Gasentbindung gelöst wurde, hinterliess eine röthlichgelbe Substanz; wahrscheinlich Kieselsäure — welche wenige schwarze Partikeln einschloss, die vom Magneten angezogen wurden. Die schwarze Masse bestand aus 0.178 C und 0.70 Fe. Es haben also bei der Behandlung mit Chromsäure die kalt gewalzte und die angelassene Probe nahezu den gesamten Kohlenstoff, die

gehärtete nur ein sechstel desselben in Form eines Eisencarbüres zurückgelassen, welchem in den beiden ersten Fällen gleicherweise die Formel Fe_3C_2 zukommt. Ist der Chromsäure ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt, so wird das Eisencarbür angegriffen. — In einer weiteren Versuchsreihe war roher Cementstahl umgeschmolzen, und durch Walzen und Kreuzwalzen und mehrmaligem Anlassen zu einem 0.006 Zoll dicken Bleche ausgestreckt worden. Kalt gesättigte Lösungen von Bichromat, welche mit der zur völligen Zersetzung gerade hinreichenden Schwefelsäuremenge versetzt waren, hinterliessen nach mehrtägiger Einwirkung auf diese Stahlbleche 13.25 pCt. Eisencarbür, welches aus 7.31 pCt. C, 90.42 pCt. Fe und 2.37 pCt. H_2O bestand. Das Carbür war ein schweres schwarzgraues Pulver, das vom Magnet angezogen wurde, und nach Behandlung mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1.10, 1.410 pCt. C hinterliess, der nicht in Kohlenwasserstoff überführbar war. Schwächere Chromsäurelösungen, deren Stärke 0.8—0.5 pCt. der vorigen betrug, hinterliessen 14.16 pCt. beziehentlich 15.34 pCt. Eisencarbür von fast gleicher Zusammensetzung, wie die soeben angegebene, aus welchem 1.26 beziehentlich 0.836 pCt. Kohlenstoff hinterblieb, welcher durch Einwirkung von Salzsäure nicht in Kohlenwasserstoff überging. Bei Anwendung einer concentrirteren, mittelst heiss gesättigter Bichromatlösung dargestellten Chromsäure wurden nur 4.66 pCt. Eisencarbür mit 11.77 pCt. C, 80.57 pCt. Fe, 5.57 pCt. H_2O erhalten. Zieht man die nicht in Kohlenwasserstoff überführbare Kohlenstoffmenge vom Gesamtkohlenstoff der Eisencarbüre ab, so bleibt für die drei ersten Präparate ein Rückstand gleicher Zusammensetzung, in welchem auf 1 At. C 3.27 At. Fe treffen. Ein Ferromangan, nahe mit der Formel $(\frac{11}{12}\text{Mn } \frac{1}{12}\text{Fe})_3\text{C}$ übereinstimmend zusammengesetzt, hinterliess beim Lösen in Salzsäure eine Kohlenstoffmenge, welche der aus dem Eisencarbür erhaltenen entsprach. — Fast der gesammte Kohlenstoffgehalt des Stahles wurde in Verbindung mit Eisen oder als fester Kohlenstoff ausgeschieden. Es scheint sonach im kaltgewalzten Stahle der Kohlenstoff als Eisencarbür vorhanden zu sein, ebenso auch im angelassenen; dagegen wird das Carbür durch Härten so verändert, dass es der oxydirenden Wirkung der Chromsäure nur schwachen Widerstand bietet. Schertel.

Jodcalcium von R. Rother (*The Pharm. Journ.* XIII, 1840). Zur Darstellung von Jodcalcium empfiehlt der Verfasser Eisenjodid mit kohlensaurem Kalk zu fällen. Zur Darstellung des Eisenjodides soll Eisendraht und nicht Eisenfeile genommen werden, weil der Kohlenstoffgehalt der letzteren seiner eigenthümlichen Verbindungsform wegen durch Jod oftmals in eine gelbe organische Verbindung übergeführt werde. Schertel.

Ueber die Reaktion der Schwefelsäure auf Jodkalium von Herbert Jackson (*Chem. Soc.* 1883. 339). Wenn concentrirte

Schwefelsäure in grossem Ueberschusse auf Jodkalium wirkt, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung $2\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{J} + \text{SO}_2 + 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; genügt die Menge der Schwefelsäure nur zur Zersetzung des Jodkaliums, so tritt folgende Reaktion ein: $8\text{KJ} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{J} + \text{H}_2\text{S} + 8\text{KHSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Einwirkung von Ammoniaklösung auf Chlor- und Bromsilber von Alfred Senier (*The Pharmac. Journ.* XIV, 1). 1g Chlorsilber löst sich in 17 cc Ammoniakflüssigkeit von 0,959 spec. Gew.; 1gr Bromsilber in 250 cc. Wirkt das Ammoniak auf ein Gemenge frisch gefällten Chlor- und Bromsilbers, so erscheint die Löslichkeit des Chlorides bedeutend verringert, obwohl Bromsilber zuerst nicht mit in Lösung geht. 1g Chlorsilber in 50 cc Ammoniak mit frisch gefälligtem Bromsilber digerirt, nimmt nichts von diesem auf; 1g Bromsilber in 250 cc Ammoniak auf feuchtes Chlorsilber wirkend, löst von diesem auf unter Ausscheidung von Silberbromid.

Schertel.

Silbernitrat und Ammoniak als Reagens auf Bromide in Gegenwart von Chloriden von Alfred Senier (*The Pharm Journ.* XIV, 3). Verfasser bemüht sich auf die verschiedene Löslichkeit von Chlor- und Bromsilber in Ammoniak, eine der denkbar unzuverlässigsten quantitativen Reaktionen, auf Brom zu begründen, obwohl doch so überaus empfindliche und leicht ausführbare zu Gebote stehen.

Schertel.

Ueber das gelbe und das rothe Bleioxyd von A. Geuther (*Ann. Chem. Pharm.* 219, 56—71). Verfasser hat diese beiden Modifikationen des Bleioxyds in reinem Zustande dargestellt. Das gelbe Bleioxyd entsteht beim Erhitzen von Bleicarbonat oder -nitrat und ist dann, wenn es nicht bis zum Schmelzen erhitzt worden war, amorph, dagegen nach dem Schmelzen und raschen Erkalten blättrig krystallinisch. Es entsteht ferner, wenn eine kochende Bleisalzlösung zu einer mässig überschüssigen stark verdünnten kochenden Kali- oder Natronlauge gesetzt wird, endlich erhält man es in stark glänzenden Blättern, wenn man 1 Theil fein gepulvertes Bleihydrat zu einer im Silbertiegel zum Kochen erhitzten Lösung von 7 Theilen Kaliumhydrat in 14 Theilen Wasser setzt, die Mischung im Sieden erhält, bis fast alles Bleioxyd gelöst ist und dann langsam erkalten lässt. Das rothe Bleioxyd bildet sich, wenn Bleihydrat auf 110° erhitzt wird, ferner wenn Bleioxyd in 5 Theilen schmelzendem Kaliumhydrat gelöst und die Mischung sehr langsam erkalten gelassen wird, endlich wenn überschüssiges Bleihydrat mit einer bei 110 — 130° siedenden Natronlauge gekocht wird. Das gelbe Bleioxyd ist schwefelgelb, hat das spec. Gew. 9.29 bei 15° und wird durch Druck und Reiben gelbroth; das rothe Bleioxyd ist mennig- bis granatroth, hat das spec. Gew. 9.125 bei 14° und bildet tetragonale Krystalle, während das gelbe

Oxyd im rhombischen System krystallisirt. Bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, geht die rothe Modifikation in die gelbe über, während wie oben bemerkt, bei gewöhnlicher Temperatur durch mechanische Kräfte die gelbe Modifikation in die rothe umgewandelt wird. Nun kann man beide Modifikationen aus dem sogenannten sechsbasischen Bleinitrat Pb_3HNO_6 gewinnen. Dieses Salz nämlich, welches von einem Hydrat $\text{H}_2\text{Pb}_3\text{O}_4$ abzuleiten ist und welches am besten durch Eintropfenlassen einer Bleinitratlösung zu der doppelten Menge kalten Ammoniaks, als zur Umsetzung erforderlich ist, erhalten wird, verliert bei 170° H_2O und geht demnach über in $\text{Pb}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_5$, d. h. in das Nitrat einer Base $\text{H}_2\text{Pb}_6\text{O}_7$. Wird nun das Salz Pb_3HNO_6 mit reiner verdünnter Natronlauge zersetzt, so entsteht lediglich das gelbe Bleioxyd, wird dagegen das Salz $\text{Pb}_6\text{N}_2\text{O}_{11}$ mit Natronlauge zersetzt, so entsteht lediglich das rothe Bleioxyd. Geuther betrachtet daher das gelbe Bleioxyd als Pb_3O_3 , das rothe als Pb_6O_6 und als Grund der Dimorphie die Polymerie der beiden Oxyde. — Eine Lösung von Bleioxyd in schmelzendem Kaliumhydrat absorbiert begierig Sauerstoff und es entstehen Kaliumsalze des Bleisuperoxyds, die nach der Analyse $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2$ und $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO}_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen, in hexagonalen Blättchen krystallisiren und durch Wasser vollständig zu Bleisuperoxyd zersetzt werden. Pinner.

Ueber Thoriomsulfat von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 96, 1859). Verfasser schreibt die abnehmende Löslichkeit des Thorsulfats mit steigender Temperatur der Existenz von neutralem Thorsulfat mit verschiedenem Krystallwassergehalt und ausserdem der Bildung von basischen Thorsulfaten zu. So geht das neutrale Thorsulfat mit $9\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung oberhalb 60° in ein sich abscheidendes Salz $3\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ThOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über, während seine Löslichkeit von 0° bis 50° zunimmt. Kocht man dagegen dieses Salz mit $9\text{H}_2\text{O}$ mit Wasser, dem 5 pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, so erhält man das schon von Chydenius beschriebene neutrale Salz mit $4\text{H}_2\text{O}$, welches unterhalb 17° durch Wasser wieder in das Salz mit $9\text{H}_2\text{O}$ übergeht, oberhalb 17° mit steigender Temperatur an Löslichkeit stetig abnimmt. So werden denn die Löslichkeitsverhältnisse des Thorsulfats sehr verwickelt, da einerseits basische Salze namentlich in höherer Temperatur entstehen, andererseits durch die nun frei werdende Säure ein anderer Theil des Salzes zwar vorläufig in Lösung gehalten wird, aber bei seinem Uebergang in ein minder hoch gewässertes Salz in seiner Löslichkeit wesentlich modificirt wird. Pinner.

Einwirkung der Salzsäure auf Zinnsulfür von A. Ditte (*Compt. rend.* 97, 42). Die Abhandlung, welche die Zersetzungsverhältnisse zwischen Salzsäure und Zinnsulfür einerseits und zwischen

Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür andererseits im Sinne Berthelot's bespricht, kann im Auszuge nicht wiedergegeben werden. Pinner.

Ein basisches Ammoniumkupfersulfat von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1883. 336). Durch starkes Verdünnen von Kupferammoniumsulfat erhielt der Verfasser ein von Ammonium fast freies Sulfat (*diese Berichte* XVI, 1360). Wird dagegen eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniak bis zur völligen Lösung des Niederschlages versetzt, so scheidet sich beim Stehen längere Zeit hindurch ein dunkelblauvioletttes Salz von der Zusammensetzung 4CuO , 5SO_3 , 16NH_3 aus. Durch schwaches Verdünnen der Lösung erhält man eine Verbindung CuSO_4 , 3CuO , 2NH_3 , $5\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Orthoklas unter dem Einflusse von Humusstoffen von J. Meschtschersky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 414). Fein geriebener Orthoklas wurde in verschiedenen Verhältnissen mit dem Humusstoffe und Wasser in zugeschmolzenen Röhren während 1 oder 2 Monate (täglich 9—12 St.) bis auf 115° erwärmt und dann die durch Filtriren des Röhreninhaltes erhaltenen Filtrate und Rückstände besonders untersucht. Ein Versuch war unter gewöhnlichen Bedingungen angestellt worden, indem der Orthoklas und der Humus in einem Blechkasten mit doppeltem Boden auf 6 Monate in einen Garten hingestellt wurde. Die Zersetzung des Orthoklases verlief hierbei ebenso wie in den Röhren. Der angewandte Orthoklas bestand aus $\text{SiO}_2 = 65.02$ pCt., Al_2O_3 und $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 23.93$ pCt., $\text{CaO} = 0.25$ pCt., $\text{K}_2\text{O} = 7.21$ pCt. und $\text{Na}_2\text{O} = 4.39$ pCt. Der Humus war durch Einwirken von Schwefelsäure auf Traubensäure erhalten worden und enthielt, nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° , 57.17 C, 4.59 H, 0.28 Asche und 37.96 pCt. O. Meschtschersky schliesst aus seinen Versuchen folgendes: 1) Beim Einwirken des Humus in Gegenwart von Wasser zersetzt sich der Orthoklas, indem er seine Bestandtheile dem Humus abgibt und Wasser aufnimmt. Am leichtesten erfolgt die Ausscheidung der Kieselerde, der Thonerde und des Natriumoxyds, am schwierigsten die des Kaliumoxyds. Zwischen dieser Zersetzung und der Verwitterung des Orthoklases besteht also ein wesentlicher Unterschied. 2) Der Humus zersetzt sich dabei theilweise in Kohlensäure und Wasser, theilweise entatehen aber auch lösliche und unlösliche mineralische Humusverbindungen. 3) Die Zersetzung des Orthoklases ist direkt proportional der Zeitdauer und der Temperatur.

Jawein.

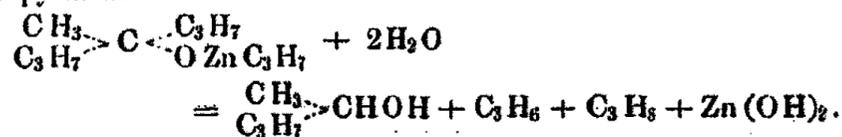
Organische Chemie.

Untersuchungen über das Butylen und dessen Derivate von E. Puchot (*Ann. chim. phys.* V. Ser., 28, 508–569). In sehr ausführlicher Abhandlung theilt Verfasser eine Anzahl Versuche mit dem aus Isobutylalkohol erhältlichen Butylen mit. Die beste Ausbeute an Butylen wird erzielt, wenn man je 100 g Isobutylalkohol mit 100 g concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mischt, dazu ein Gemenge von 160 g wasserfreiem Gyps und 40 g Kaliumsulfat hinzufügt und nun ganz langsam erwärmt. Man erhält aus 100 g Alkohol etwa 30 g Butylen. Der Siedepunkt des Butylens ist -4° und seine Dichte bei $-14.2^{\circ} = 0.639$ (Wasser von $4^{\circ} = 1$). Neben dem Butylen entsteht ein bei 98° siedender Körper, der $C_8H_{18}O$ zusammengesetzt und wahrscheinlich der Isobutyläther ist, ausserdem ein bei $179-183^{\circ}$ siedendes Tributylen. Die Dichte des ersteren wurde bei $0^{\circ} = 0.766$, bei $48.75^{\circ} = 0.724$, des letzteren bei $0^{\circ} = 0.785$, bei $44.9^{\circ} = 0.751$ gefunden. Die Polymerisation des Butylens durch concentrirte Schwefelsäure lieferte ein Dibutylen (Sdp. 115°), Tributylen und höhere Polymerisationsprodukte. Mittelst Brom wurde das Butylenbromid vom Siedepunkt 153° und der Dichte 1.8053 bei 0° , 1.7215 bei 50.3° , 1.6378 bei 100° erhalten, mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure das bei 101° siedende, tertiäre Butyljodid von der Dichte 1.571 bei 0° , 1.479 bei 53° , das mit Silberacetat, ebenso mit Eisessig erwärmt, fast nur Butylen lieferte, ferner mittelst rauchender Salzsäure das tertiäre Butylechlorid (Sdp. $54-56^{\circ}$, $d_0 = 0.8658$) und mittelst Chlor im zerstreuten Tageslicht hauptsächlich Butylechlorid vom Siedepunkt 126 bis 129° und im unreinen Zustande ein Trichlorbutan (Spd. ca. 170°) gewonnen. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Butylechlorid bilden sich sauerstoffhaltige Verbindungen. Beim Einleiten von Chlor in Butylechlorid im direkten Sonnenlicht entsteht ein Hexachlorbutan, welches durch alkoholische Kalilauge zersetzt ein Chlorid, C_4Cl_2 , liefern soll (es ist nur der Chlorgehalt bestimmt worden), während beim Einleiten von Chlor in erhitztes Butylechlorid im directen Sonnenlicht sich die Verbindung $C_4H_2Cl_6$ bilden soll, die durch alkoholische Kalilauge in $(C_2Cl_2)_x$ übergehen soll. Endlich sei noch erwähnt, dass Verfasser bei anderen Darstellungen des Butylens als Nebenprodukt statt des bei 98° siedenden Körpers eine bei 103° siedende Substanz derselben Zusammensetzung, $C_8H_{18}O$, erhalten hat, welche er als isomeren Isobutyläther betrachtet. Sowohl der bei 98° siedende Butyläther wie das Tributylen entstehen auch bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isobutylalkohol.

Pinner.

Ueber die Entstehung tertiärer Alkohole nach der Methode von Butlerow von W. Markownikow (*Journ. der russ. phys.-chem.*

Gesellsch. 1883 [1], 404). Beim Einwirken von Zinkpropyl auf Butyrylchlorid erhielt Schtscherbakow (*diese Berichte* XIV, 1710) nicht einen tertiären Alkohol, wie erwartet werden musste, sondern das sekundäre Dipropylcarbinol. Zur Aufklärung dieser Anomalie im Vergleiche zum gewöhnlichen Gange der Reaktion wurde nun, unter ganz denselben Bedingungen, wie sie gewöhnlich bei der Darstellung tertiärer Alkohole beobachtet werden, die Einwirkung des Zinkpropyls auf das Acetylchlorid untersucht. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt wurde nach Ablauf einiger Monate mit Eis und Wasser zersetzt, wobei Propylen entwich, dann wurde mittelst Wasserdämpfen abdestillirt, mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium behandelt und fraktionirt. Aus der zwischen 112—125° übergehenden Hauptmenge wurde dann das bei 118.5° siedende Methylpropylcarbinol ausgeschieden. Es entsteht also auch in diesem Falle, wie in dem von Schtscherbakow beobachteten, ein sekundärer Alkohol, woraus geschlossen werden kann, dass nach der Methode von Butlerow nur dann tertiäre Alkohole entstehen, wenn die metallorganischen Verbindungen des Methyls oder Aethyls angewandt werden. Nach Markownikow verläuft die Reaktion zwischen Zinkpropyl und Acetylchlorid anfangs wie gewöhnlich, weiterhin jedoch beim Zersetzen durch Wasser scheidet sich ein Propylradikal als Propylen ab:



Das Radikal $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ muss aber eine höchst unbeständige Gruppierung darstellen.

Jawein.

Ueber das propylirte Allyldimethylcarbinol von M. Putochin (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1], 408). Gleichzeitig mit Diëw (*diese Berichte* 1883, 960) war auch Verfasser mit der Untersuchung des Nebenproduktes beschäftigt, das beim Fraktioniren des rohen Allyldimethylcarbinols abgeschieden wird. Nach wiederholtem Fraktioniren erhielt er dieses Produkt mit einem constanten Siedepunkte von 174° und fand, ebenso wie Diëw, dass dasselbe ein Alkohol von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ ist. Seiner Ansicht nach hat man es hier mit einem propylirten Allyldimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, zu thun.

Jawein.

Desinfection der schlechtschmeckenden Alkohole durch Elektrolyse der Rohsprite von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 89, 626—636). Der Verfasser beschreibt verbesserte (l. c. 86, 273) Apparate zur Desinfection der Sprite durch Elektrolyse. Die Zinkkupferbatterie (Zeichnung) besteht aus einem Holzgefäss, in welchem sich ebene und gerollte Zinkplatten horizontal über einander

befinden, die durch mehrmaliges Eintauchen in eine geeignete Kupferlösung mit festhaftender Kupferschicht überzogen sind. Eine solche Batterie nimmt 150 hl Sprit auf, enthält 105 Platten und repräsentirt eine Wasserstoff entwickelnde Fläche von 1.800 qm. Der Sprit bleibt zur Desinfection 6—48 Stunden in der Batterie; wenn selbige von Zeit zu Zeit mit etwas Salzsäure von abgeschiedenem Zinkoxyd befreit wird, funktionirt sie 1½—2 Jahre. — Der neue Elektrolytator (durch Holzschnitte erläutert) besteht aus einem Systeme von Glasgefässen, welche durch Röhren mit einander communiciren und in welche die Pole einer elektrodynamischen Maschine hineinragen; das System wird von dem zu reinigenden Sprit durchströmt. — Diese elektrische Reinigungsmethode soll sich vorzüglich eignen zur Gewinnung guten Alkohols aus Pflanzen, wie z. B. Erdbirnen, die einen, nach der alten Methode nicht rectificirbaren Sprit ergeben. Einer am Schluss mitgetheilten Berechnung zufolge, zeichnet sich das neue Verfahren dem alten gegenüber durch grössere Ausbeute und geringere Kosten aus.

Gabriel.

Notiz über die Darstellung des Propyljodids von Chancel (*Bull. soc. chim.* 39, 648—649). 127 g Jod, 60 g Propylalkohol und 10 g rother Phosphor werden in einem mit Rückflusskühler sofort zu verbindenden Literkolben gebracht und nach dem Aufhören der sogleich beginnenden, lebhaften Reaktion (es entweicht etwas Jodwasserstoffsäure, welche man in Propylalkohol leiten kann) noch eine Stunde lang erhitzt. Darnach wird Wasser zugesetzt, das Jodid decantirt, mit verdünnter Sodalösung entfärbt, dann gewaschen, decantirt, mit Chlorecalcium 24 Stunden getrocknet und destillirt, wobei 150 g, d. h. 90 pCt. der Theorie erhalten werden. Das Jodid ist farblos, stark lichtbrechend, riecht angenehm ätherisch, siedet unter dem Druck von 743 mm bei 102° (Quecksilberfaden gänzlich in Dampf), und seine Dichte zwischen 0° und 30° ist 1.7838—0.00191 t. Es färbt sich nach einiger Zeit in Folge partieller Zersetzung.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Haloidwasserstoffsäuren auf das Oxymethylen von W. Tischtschenko (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1], 381). Beim Erwärmen des Oxymethylens mit einer wässrigen Lösung der Haloidwasserstoffsäuren in zugeschmolzenen Röhren auf 100° entstehen immer Ameisensäure und das entsprechende Haloidanhydrid des Methylalkohols. Der erste Versuch war mit rauchender Jodwasserstoffsäure angestellt worden. Nach 3 stündigem Erwärmen eines Ueberschusses derselben mit Oxymethylen konnten in dem auf 0° abgekühlten Rohre 2 Schichten wahrgenommen werden, von welchen die obere sich in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischte, während die untere aus Methyljodid bestand. Dasselbe Resultat wurde mit einer schwachen Jodwasserstofflösung und auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxymethylen er-

halten. Methylenjodid, CH_2J_2 , giebt beim Erwärmen mit Jodwasserstoff kein Methyljodid. Bromwasserstoffsäure wurde vom specifischen Gewicht 1.67 angewandt, wobei zur Erreichung des Maximums der Umwandlung die Röhre 12—15 Stunden lang auf 100° erwärmt werden musste. Beim Ausgiessen der unteren, bis auf -20° abgekühlten Schicht in Eiswasser sank das Methylbromid aufangs zu Boden, erstarrte aber beim Schütteln zu dem krystallinischen Hydrat des Methylbromids. Beim Oeffnen des mit Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und Oxymethylen 12 Stunden lang erwärmten und wieder auf -20° abgekühlten Rohres entwich Methylchlorid. Aus dem aufgefangenen Gase konnte das charakteristische Hydrat des Methylchlorids dargestellt werden. Zur Entdeckung der Ameisensäure wurde in allen drei Fällen die saure Lösung mit Bleicarbonat neutralisirt, eingedampft und aus dem Bleisalz die Ameisensäure mittelst Weinsäure ausgeschieden. Das zu den Versuchen benutzte Oxymethylen war nach der Methode von Kablukow (*diese Berichte* XV, 1448) bereitet worden und enthielt keinen Methylalkohol, was durch besondere Versuche nachgewiesen worden war. Um vollkommen sicher zu sein, dass in dem Oxymethylen keine Verbindung mit einer Methylgruppe vorhanden sein konnte, wurde noch ein Versuch mit nach der Methode von Butlerow (*Ann. Chem. Pharm.* 111, 245) aus Methylenjodid und oxalsaurem Silber dargestellten Oxymethylen gemacht. Dasselbe gab mit Bromwasserstoffsäure gleichfalls Methylbromid. Jawein.

Ueber die Darstellung und Reaktionen des Crotonaldehydes von Spencer B. Newbury (*Amer. chem. Journ.* 5, 112—114) wurde bereits im Auszuge (*diese Berichte* XIV, 516) mitgetheilt. Nachzutragen ist, dass Verfasser das Dichlorbutylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \text{Cl}_2$, aus Crotonaldehyd durch Brom in ein Oel von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2$ verwandelte, welches mit Soda behandelt u. A. eine Fraktion 115—120° ergab, deren Analyse annähernd zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClBrO}$ stimmte. Mit Brom bildet Crotonaldehyd $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$, ein Oel, dessen Dampf die Schleimhäute heftig angreift. Gabriel.

Notiz über Pentachloraceton von Ch. Cloëz (*Bull. soc. chim.* 89, 636—641). Pentachloraceton (Sdp. 192° , Dichte 1.576 bei 14°) lässt sich in der Weise bereiten, dass man Citronensäure, in der anderthalbfachen Menge Wassers gelöst, auf Bimssteinstücke tröpfelt, welche sich in einem Vorstoss befinden, der in der einen Oeffnung einer zweihalsigen Flasche steckt, während durch die andere ein Chlorstrom eingeleitet wird. Derselbe Körper kann ferner in grossen Mengen gewonnen werden, wenn man auf gut getrocknetes, käufliches Aceton Chlor im Sonnenlicht wirken lässt und dann fraktionirt. Das Pentachloraceton zerfällt, wie bekannt, mit Ammoniak in Dichloracetamid und Chloroform. Wenn man dagegen geschmolzenes, symmetrisches Dichloraceton

in einem chlorefüllten Kolben den Sonnenstrahlen aussetzt und das (anfänglich schnell) absorbierte Chlor immer von Neuem ergänzt, bis keine Absorption mehr eintritt (1 Monat lang), so erhält man eine stechend riechende, rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 185° und der Dichte 1.617 bei 8° , welche die Zusammensetzung des Pentachloracetons besitzt, sich von diesem aber auch darin unterscheidet, dass es mit Ammoniak Trichloracetamid (Sdp. $235-240$, Schmp. 139°) und keine Spur Chloroform liefert. Da die Existenz eines zweiten Pentachloracetons mit der üblichen Formel für das Aceton unvereinbar ist, so werden weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt.

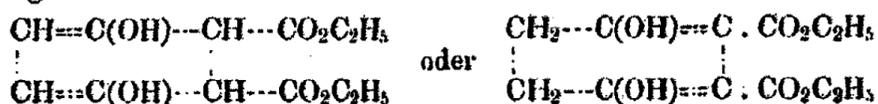
Gabriel.

Ueber eine aus dem Crotonaldehyd erhaltene Base von Alph. Combes (*Compt. rend.* 96, 1862). Sättigt man eine auf -20° abgekühlte Lösung von Crotonaldehyd in wasserfreiem Aether mit Ammoniakgas und setzt alsdann die Lösung in fest verschlossener Flasche dem Sonnenlicht aus, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine wässrige, die obere eine ätherische Lösung einer Base $C_8H_{16}N_2O$ ist, die schwierig im Vacuum bei 200° destillirt, mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, leicht löslich ist in Wasser und mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert.

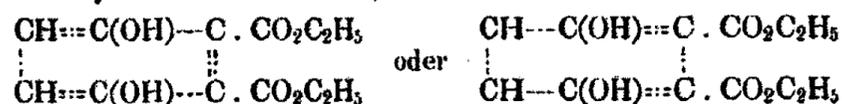
Pinner.

Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigesters von Wilh. Wedel (*Ann.* 219, 71—119). Durch Einwirkung von Natrium auf Dibromacetessigäther hat Verfasser in geringer Ausbeute einen in gelben, bei 133° schmelzenden Prismen krystallisierenden Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich ist, in Lösung stark blaue Fluorescenz besitzt und identisch ist mit dem von Hermann (vergl. *diese Berichte* XV, 932) beschriebenen Chinonhydrodicarbonsäureäther $C_{12}H_{14}O_6$. Durch Zusammenstellenlassen mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure wurde daraus die freie Säure $C_8H_6O_6$ als farblose, beim Trocknen citronengelb werdende, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid intensiv blaue Färbung giebt. Der Chinonhydrodicarbonsäureäther liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 60° die Diacetylverbindung $C_{16}H_{18}O_8$, welche farblose glänzende Blätter bildet, nicht in Wasser, kaum in kaltem, schwer in heissem Alkohol und in Aether löslich ist, bei 154° schmilzt, bei 115° erstarrt, in höherer Temperatur sublimirt und durch verdünnte Natronlauge bei 80° in die Chinonhydrodicarbonsäure zerlegt wird. In gleicher Weise, wenn auch schwieriger, erhält man beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäureäther mit Acetylchlorid auf $115-120^{\circ}$ ein Diacetylderivat, welches bei 168° schmilzt,

bei 137° erstarret, ohne Zersetzung sublimirt und im Uebrigen sich wie die vorhergehende Verbindung verhält. Aus der Existenz dieser Acetylverbindungen schliesst Verfasser auf das Vorhandensein von Hydroxyl im Succinylobernsteinsäureäther, im Chinonhydrodicarbonsäureäther und endlich im Acetessigäther und giebt diesen Verbindungen die Constitutionsformeln



für Succinylobernsteinsäureäther,



für Chinonhydrodicarbonsäureäther und



für Acetessigäther, wobei nur die Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung als unentschieden angesehen wird. — Aus den Einwirkungsprodukten von Natrium auf den Tribromacetessigäther konnten keine reinen Verbindungen gewonnen werden. — Ferner wurde constatirt, dass Natriumalkoholat aus Mono- und Dibromacetessigäther dieselben Produkte erzeugt, wie metallisches Natrium. — Bei dem Versuch, aus einem Bromirungsprodukt des Acetessigäthers, dessen Bromgehalt auf einen Pentabromacetessigäther schliessen liess, das Kupfersalz darzustellen, entstand lediglich das Salz des Tribromacetessigäthers $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_3)_2\text{Cu}$, so dass Verfasser glaubt, alle Bromderivate des Acetessigäthers, deren Bromgehalt grösser ist als der des Tribromderivates, seien Gemische dieser Verbindung mit dem Perbromacetessigäther $\text{C}_6\text{Br}_{10}\text{O}_3$, welcher durch Einwirkung überschüssigen Broms auf die gebromten Acetessigäther bei 60—80° entsteht und eine farblose, bei 79—80° schmelzende Krystallmasse ist. Es wurde auch die Kupferverbindung des Dibromacetessigäthers dargestellt und als eine in Nadeln krystallisirende, nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol lösliche grüne Substanz erhalten, die durch Basen und Säure und durch Erwärmen auf 100° zersetzt wird.

Durch Zusatz von Brom zu kalt gehaltenem Aethylacetessigäther wurden Bromderivate dieser Verbindung dargestellt und so erhalten: Monobromäthylacetessigäther, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_3$, als eine braune, stehend riechende, die Augen heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.354, die unlöslich in Wasser ist und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid violette Färbung erzeugt; Dibromäthylacetessigäther $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_3$ als schwach gelblich gefärbte, fruchtätherähnlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.635, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelweinrothe Färbung erzeugt und Tribromäthylacetessigäther,

$C_8H_{11}Br_3O_3$, als gelbbraune, mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung geltende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.860. Bei weiterer Bromirung unter Anwendung höherer Temperatur scheint eine Perbromverbindung zu entstehen. Kupfersalze konnten aus diesen Bromprodukten nicht erhalten werden.

Erhitzt man den Monobromäthylacetessigäther auf 100° , so spaltet er sich gerade auf in Bromäthyl und eine Säure, $C_6H_8O_3$, deren Formel Verfasser verdoppelt und als Aethylsuccinylobernsteinsäure, $C_{12}H_{16}O_6$, bezeichnet. Diese Säure bildet rhombische Oktaeder, schmilzt bei 126.6° , ist ziemlich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol löslich, giebt mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung, sublimirt in feinen Nadeln und wird durch Salzsäure bei $120-130^\circ$ völlig zersetzt, durch kochendes Barytwasser nicht verändert.

Ihr Baryumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Ba + 2H_2O$, bildet sehr leicht lösliche Nadeln, das Kaliumsalz $C_{12}H_{14}O_6K_2 + H_2O$, ist eine sehr leicht lösliche Krystallmasse, das Ammoniumsalz, $C_{12}H_{14}O_6(NH_4)_2$ bildet bei 80° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, das Natriumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Na_2 + 2H_2O$, ist zerfliesslich, das Calciumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Ca + H_2O$ und das Magnesiumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Mg + 2\frac{1}{2}H_2O$, sind Krystallpulver, das Zinksalz, $C_{12}H_{14}O_6Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet säulenförmige Krystalle, das Mangansalz, $C_{12}H_{14}O_6Mn + 4H_2O$, rosafarbene Krystalle, das Bleisalz, $C_{12}H_{14}O_6Pb$, ist etwas schwerer löslich. Kupferoxydsalze werden durch die Säure zu Kupferoxydul reducirt. Der Aethyläther wurde in nur geringer Menge aus der Säure und Alkohol mittelst Salzsäure erhalten.

Der Acetessigäther wird durch Essigsäure oberhalb 140° in Kohlensäure, Aceton, Essigäther und Dehydracetsäure verwandelt; durch Chloracetyl wird derselbe bei 120° wie durch Salzsäure zersetzt (vergl. diese Berichte XV, 1378); Glycolsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure zersetzen ihn bei hoher Temperatur in Aceton und Kohlensäure, indem sie selbst in ihre Aethyläther übergehen.

Pinner.

Ueber die Constitution des Acetessigesters und über diejenige des Benzols von A. Geuther (*Ann.* 219, 119—128). Gestützt auf die von Wedel erhaltenen Resultate nimmt Verfasser an die Constitution des Acetessigäthers sei durch die Formel $CH_3.C(OH)=CH.CO_2C_2H_5$ auszudrücken und sucht aus der leichten Entstehung des Chinonhydrocarbonsäureäthers aus dem Dibromacetessigäther die Richtigkeit der von Kekulé gegebenen Benzolformel zu erweisen. In Bezug auf die weiteren Bemerkungen über das Benzol muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Acetamid und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe von Julius Schulze (*Journ. pr. Chem.*

N. F. 27, 512—517). Fast die berechnete Menge Acetamid bildet sich, wenn man 20 Theile Ammoniumacetat mit 25 Theilen Essigsäureanhydrid übergießt und das Gemisch destillirt. Billiger ist das folgende Verfahren, welches bis zu 91 pCt. Ausbeute liefert: 1 Molekül Rhodanammonium wird mit $2\frac{1}{2}$ Molekül Eisessig 3—4 Tage an kurzem, aufrecht stehendem Kühler bei schwacher Siedehitze digerirt. — Die Bildung von Formamid aus Rhodanammonium und wasserfreier Ameisensäure vollzieht sich schon binnen zwei Tagen. Wendet man eine 74procentige Ameisensäure an, so dauert die Reaktion vier Tage; die Ausbeute beträgt in beiden Fällen über 80 pCt. — Aus Propionsäure lässt sich auf demselben Wege mit Vortheil das Propionamid darstellen.

Schotten.

Ueber zwei Dialkylisäthiondischwefelsäuren und über Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen von J. Engelenke (*Ann.* 218, 269—283). In ähnlicher Weise wie Stengel aus der Sulfonbenzoesäure (vorhergeh. Referat) hat Verfasser durch Digeriren eines Gemisches von Isäthionsäure und saurem Natriumsulfat mit absolutem Alkohol eine Doppelverbindung, $C_2H_4 \cdot OHSO_3Na \cdot (C_2H_5)_2SO_4$, dargestellt. Isäthionsaures Natrium wurde mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben, das Gemisch mit absolutem Alkohol mehrere Tage unter Umschütteln stehen gelassen, dann der Alkohol abdestillirt, der ölige Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisirt, die vom Glaubersalz abfiltrirte Lösung bei 60° zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Doppelverbindung krystallisirt in seidenglänzenden, monosymmetrischen Tafeln, ist sehr hygroskopisch und beginnt schon bei 65° sich zu zersetzen. Bei dem Versuch, sie in das Baryumsalz umzusetzen, (durch Neutralisiren des ursprünglichen syrupartigen Rückstandes mit Baryumcarbonat), wurde ein Salz erhalten, welches aus gleichen Molekülen des Doppelsalzes und des isäthionsauren Baryums bestand. In gleicher Weise wurde das Natriumsalz der Methyl-doppelverbindung, $C_2H_4 \cdot OH \cdot SO_3Na + (CH_3)_2SO_4$, dargestellt, welches erst bei 80° sich zu zersetzen beginnt. Andere Salze aus dem Natriumsalz zu erhalten, gelang nicht. Ebenso hatten Versuche, aus Benzolsulfonsäure, Natriumbisulfat und Alkohol Doppelverbindungen dieser Art zu erhalten, negativen Erfolg.

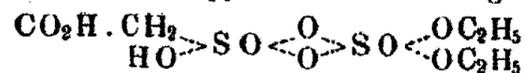
Pinner.

Zur Kenntniss der Methylsulfonsäure von Nithack (*Ann.* 218, 283—288). Verfasser hat einige Salze der nach Collmann dargestellten Methylsulfonsäure untersucht. Das Lithiumsalz, $CH_3SO_3Li + H_2O$, bildet sehr hygroskopische Säulen; das Ammoniumsalz, $CH_3SO_3NH_4$, hygroskopische perlmutterglänzende Blättchen; das Strontiumsalz $(CH_3SO_3)_2Sr + H_2O$, rhombische Prismenbüschel, bei 22° in 1.2 Theilen Wasser löslich, das Calciumsalz $(CH_3SO_3)_2Ca$,

wasserfreie Büschel, bei 20° in 1.4 Theilen Wasser löslich; das Magnesiumsalz, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 10 \text{H}_2\text{O}$, rhombische verwitternde Tafeln. Das Chlorid, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, ist eine farblose, bei 160° siedende, stechend riechende, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. — Versuche, aus der Methylsulfonsäure mit Natriumbisulfat und Alkohol Doppelverbindungen der Säure mit neutralen Schwefelsäureäthern zu erhalten, hatten negativen Erfolg.

Pinner.

Ueber die Constitution der Doppelverbindungen von Salzen der Sulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern, und über die Constitution der Sulfate, sowie über den Grund ihrer Dimorphie von A. Geuther (*Ann.* 218, 288—302). Anknüpfend an die in den vorhergehenden Referaten mitgetheilten Thatsachen entwickelt Verfasser seine Anschauungen über die Constitution der beschriebenen Doppelverbindungen. Er leitet dieselben von einer Dischwefelsäure, $\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8 \cdot (\text{HO})_2 \cdot \text{SO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{SO} (\text{OH})_2$ her, in welcher ein Hydroxyl durch ein sauerstoffhaltiges organisches Radikal ausgetauscht ist; so wäre das Doppelsalz der Sulfoessigsäure



constituirt. In gleicher Weise nimmt er die übersauren Salze der Schwefelsäure, $\text{M}'\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8$, die sogenannten $\frac{3}{4}$ schwefelsauren Salze, $\text{M}'_3\text{HS}_2\text{O}_8$ und die Doppelsulfate von der Formel, $\text{M}'\alpha\text{M}'_3\beta\text{S}_2\text{O}_8$, von derselben Dischwefelsäure sich ableitend an. Endlich erklärt er den Dimorphismus verschiedener gleich zusammengesetzter Sulfate dadurch, dass er das eine Salz als von der Monoschwefelsäure, das andere als von der Dischwefelsäure abstammend annimmt.

Pinner.

Ueber die Darstellung der Linkswinsäure von G. Gore (*Chem. news* 47, 274). Nach Jungfleisch concentrirt man die Lösung des traubensauren Ammoniaknatriums im Sommer bis zur Dichte 1.28, im Winter bis zur Dichte 1.24, fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu der sauer gewordenen Flüssigkeit, lässt darnach in bedecktem Gefäss erkalten und wirft rechts einen mit Wasser abgewaschenen Krystall des rechtsweinsauren Natriumammoniums, links einen ebensolchen des linkweinsauren Salzes in die Flüssigkeit; auf diese Weise entstehen leicht nach 2—3 Tagen Krystalle von 180 bis 200 gr. Man arbeitet vortheilhaft mit 1—2 L Flüssigkeit. Das linkweinsäure Salz wird aus wenig Wasser unkrystallisirt, ins Kalksalz übergeführt und daraus die freie Säure abgeschieden. Gabriel.

Ueber das Methylbiguanid und seine Verbindungen von Anton Franz Reibenschuh (*Monatsh. für Chem.* 4, 388—394). Die von Herth aufgefundene Methode der Synthese des Biguanids benutzend (vergl. *diese Berichte* XIII, 1358) hat Verfasser durch Erhitzen

einer Mischung von Dicyandiamid mit der berechneten Menge Kupfersulfat, in 20procentigem Methylamin gelöst, auf 110° die Kupferverbindung des Methylbiguanidsulfats $(C_3H_8N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, dargestellt. Dieselbe scheidet sich in pfirsichblüthrothen, äusserst feinen, sehr hygroskopischen Nadeln ab. Erhitzt man eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Methylamin mit Dicyandiamid auf $105-110^{\circ}$, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die beim Stehen im Exsiccator ein rosenrothes Krystallpulver neben Dicyandiamid abscheidet. Durch Waschen von Letzterem befreit, besitzt das Pulver die Zusammensetzung des Methylbiguanidkupfers, $(C_3H_8N_5)_2Cu$, das jedoch leichter aus dem Sulfat durch heisse Natronlauge gewonnen werden kann und aus heissem Wasser in tiefrosenrothen, ziemlich löslichen Nadeln krystallisirt. Das Methylbiguanidsulfat, $(C_3H_8N_5)_2H_2SO_4$, aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff gewonnen, bildet kurze rhomboïdische Prismen und liefert, mit Barytwasser zerlegt, die freie Base als zühen Syrup. Das saure Sulfat, $C_3H_8N_5 \cdot H_2SO_4$, ist eine seidenglänzende, strahlig krystallinische Masse, das Chlorhydrat bildet verwitternde Blättchen, das Chromat, ebenso das Pikrat feine gelbe Prismen. Pinner.

Ueber Aethylbiguanid und dessen Verbindungen von Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 395—408). Durch Erhitzen einer Lösung von 7 Theilen Kupfersulfat und 5 Theilen Dicyandiamid in 40 Theilen 20procentigen wässrigem Aethylamin auf 100° erhält man das schwefelsaure Aethylbiguanidkupfer, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$, in carminrothen, sehr hygroskopischen Krystallkörnern, die erst in 4670 Theilen Wasser, leichter in Säuren sich lösen. In analoger Weise entsteht das freie Aethylbiguanidkupfer sowohl beim Erhitzen einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Aethylamin mit Dicyandiamid, als auch durch Zersetzung des eben erwähnten Sulfats mit heisser Natronlauge, wobei es sich beim Erkalten in carminrothen Nadeln abscheidet. Es besitzt die Zusammensetzung, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, fällt in wässriger Lösung viele Metallsalze und zersetzt sich bei 100° . — Das aus dem schwefelsauren Aethylbiguanidkupfer durch Schwefelwasserstoff erhaltene Aethylbiguanidsulfat, $(C_4H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, das saure Sulfat, $C_4H_{11}N_5 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet glasglänzende, rhombische, schwer lösliche Krystalle. Die freie Base ist eine sehr zerfliessliche Krystallmasse und liefert zwei Reihen von Salzen. Das neutrale Chlorhydrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche sechseckige Tafeln, ebenso das saure Chlorhydrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot 2HCl$. Das Pikrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet braune, spiessige, sehr leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, das saure Pikrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, citronengelbe, schwer in kaltem, leicht in

heissem Wasser lösliche Nadeln. — Wie durch Kupfer kann Wasserstoff des Aethylbiguanids auch durch andere Metalle ersetzt sein. Kocht man Aethylbiguanid mit Nickeloxydulhydrat, so scheidet sich aus der goldgelben Lösung beim Erkalten ein hellorangefarbenes Pulver, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$ ab. Setzt man Nickelsulfat zu überschüssigem Aethylbiguanid und neutralisirt alsdann mit Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Aethylbiguanidnickel, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni \cdot H_2SO_4$ als orangefarbenen körnigen Niederschlag. Pinner.

Beiträge zur Kenntniss des Biguanids von Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 409 — 414). Verfasser weist nach, dass das Biguanid nicht, wie sein Entdecker Rathke annahm, eine zweisäurige Base sei, sondern dass das von Rathke analysirte Salz, $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, sauer reagire und zur Herstellung neutraler Reaktion gerade äquivalente Base braucht. Das neutrale Sulfat hat die Zusammensetzung, $(C_2H_7N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, und bildet grosse, sehr leicht lösliche Krystalle. Ferner hat Verfasser gefunden, dass das Biguanid beim Erhitzen mit mässig starker Schwefelsäure glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Pinner.

Ueber Saccharon und Saccharin von Heinr. Kiliari (*Ann.* 218, 361 — 374). Dem vom Verfasser (*diese Berichte* XV, 2953) Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Das bei der Oxydation des Saccharins mit Salpetersäure entstehende Saccharon, $C_6H_8O_6$, bildet sowohl ein wasserfreies Natriumsalz, $C_6H_7O_6Na$, als auch ein wasserhaltiges ($+ H_2O$), welche beide in rhombischen Prismen krystallisiren. Beim Kochen des Saccharons mit der berechneten Menge Natriumcarbonat entsteht saccharonsaures Natrium, $C_6H_8O_7Na_2$, ein weisses, äusserst leicht lösliches Krystallpulver. Das Saccharonammonium, $C_6H_7O_6NH_4$, bildet luftbeständige Krystalle, das saccharonsaure Ammonium, $C_6H_8O_7(NH_4)_2$, zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von NH_3 und H_2O . Das saccharonsaure Calcium, $C_6H_8O_7Ca$, ist ein Gummi, das saccharonsaure Silber, $C_6H_8O_7Ag_2$, ein weisser, flockiger Niederschlag. Die Kupfersalze des Saccharons und der Saccharonsäure sind gummiartig. Saccharonsaures Blei ist ein amorpher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — Durch dreistündiges Kochen von Saccharon mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor wurde eine nach dem Entfernen des Jods durch Silberoxyd, Eindampfen des Filtrats und Ausziehen mit Aether zu isolirende Säure, $C_6H_8O_4$, in bei 139° schmelzenden Prismen erhalten. Bei 21stündigem Kochen des Saccharons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dagegen die in langen spiessigen Krystallen krystallisirende, bei 76° schmelzende α -Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$. Kocht man endlich Saccharin 21 Stunden lang mit Jodwasserstoff und amorphem

Phosphor, so erhält man ein bei 205° siedendes Caprolacton, das

α -Methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$, von Fittig. Der

Saccharinsäure kommt demnach die Constitution $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot$

$\text{CHOH} \cdot \text{COH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ zu.

Pinner.

Bildung gebromter aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Einwirken von Brom und Aluminiumbromid auf die flüchtigen Antheile des Erdöls (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 401). Beim Einwirken von Brom in Gegenwart von Bromaluminium auf die flüchtigen Destillate sowohl des amerikanischen als auch des kaukasischen Erdöls entstehen gebromte aromatische Kohlenwasserstoffe. Den näheren Verlauf dieser Reaktion zeigt folgender Versuch. In einer Lösung von 60 g Aluminiumbromid in 160 g amerikanischen Petroleumäthers (Sdp. 70—75°) wurden nach Entfernung der unteren Schicht allmählich 60 g Brom zugegossen, wobei Bromwasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe entwichen und sich zwei Schichten bildeten. Die obere Schicht wurde gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Im Kolben blieben nadelförmige Krystalle zurück, die bei nochmaligem Bromiren 4.7 g eines zwischen 300—310° schmelzenden Gemisches nicht vollständig gebromten Benzols und Toluols gaben. Der Gehalt an Brom betrug 84.37 pCt. Gestützt auf diesen und ähnliche Versuche schlägt Gustavson zur schnellen Entdeckung geringer Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in den flüchtigen Erdöldestillaten folgende Methode vor: »In einem Probirröhrchen werden zuerst 0.01—0.015 g Aluminium in 1—2 g Brom gelöst, worauf dann 1—2 ccm des zu untersuchenden Erdöldestillates hineingegossen werden. Nach Ablauf einiger Secunden wird alles auf ein Uhrglas gegossen, auf welchem dann nach dem Verdunsten, wenn aromatische Kohlenwasserstoffe vorhanden waren, deutliche Krystallnadeln zu sehen sind.«

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von P. Wispek und R. Zuber (*Ann.* 218, 374—382). Verfasser haben durch Einwirkung von Allylchlorid (je 50 g), welches mit Benzol verdünnt war, auf ein Gemisch von Aluminiumchlorid (20 g) bei 154—158° siedendes Propylbenzol statt des erwarteten Allylbenzols erhalten. Durch Brom wird dieses Propylbenzol in das bei 65.5° schmelzende Dibrompropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, übergeführt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette von Julian Schramm (*Ann.* 218, 383—396). Verfasser hat durch Einwirkung

von Natrium auf ein Gemisch von Benzylbromid und normalem Butylbromid das normale Amylbenzol, $C_{11}H_{16}$, als eine bei 200.5 bis 201.5° siedendes Öl vom specifischen Gewicht 0.8602 bei 22° erhalten. Ferner hat derselbe nach der Methode von Fittig und Tollens (*Ann.* 129, 369, 131, 313) Isoamylbenzol (Sdp. 193°) und endlich aus Benzylbromid und Isamylbromid mittelst Natrium das Hexylbenzol, $C_{12}H_{18}$, welches bei 212—213° siedet und das specifische Gewicht 0.8568 bei 16° besitzt, dargestellt. Auf diese Kohlenwasserstoffe wurde mit Kohlensäure verdünnter Bromdampf in der Wärme einwirken gelassen und die entstandenen Monobromide durch Destillation zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt. Das aus dem normalen Amylbenzol erhaltene Phenylamylen siedet bei 210—215° und verbindet sich mit Brom zu Phenylamylenbromid, $C_{11}H_{14}Br_2$, welches bei 53—54° schmelzende Blättchen bildet; das aus Isamylbenzol bereitete Phenylisamylen siedet bei 200.5—201.5°, hat das specifische Gewicht 0.878 bei 16° und liefert mit Brom ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 128—129° schmelzendes Phenylisamylenbromid, $C_{11}H_{14}Br_2$; endlich giebt das aus Hexylbenzol bereitete Phenylhexylen mit Brom ein in Nadelsternen krystallisirendes, bei 79—80° schmelzendes Dibromid.

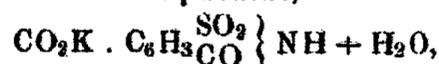
Pinner.

Ueber die Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferri-cyanid von W. A. Noyes (*Amer. chem. journ.* 5, 97—105). Wurde bereits (*diese Berichte* XVI, 52) mitgetheilt. Hinzuzufügen ist, dass es die Versuche des Verfassers ungewiss lassen, ob *o*-Bromtoluol durch Kaliumferricyanid überhaupt oxydirt wird; auch das Toluol selber wird äusserst schwierig, noch schwieriger das *p*-Bromtoluol zu Benzö- resp. Brombenzoesäure oxydirt. — Bemerkenswerth erscheint es, dass mit Kaliumferricyanid 25 Mal mehr *p*-Nitrotoluol als Toluol oxydirt werden kann.

Gabriel.

Ueber die Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. XIV. Versuche mit Naphtalinderivaten von Ira Remsen und W. J. Comstock (*Amer. chem. journ.* 5, 106—111). Die Arbeit behandelt die Ueberführung der Naphtalinsulfamide in die entsprechenden Derivate der Phtalsäure. α - und β -Naphtalinsulfochlorid werden direkt aus den Bleisalzen der Säuren und Phosphor-pentachlorid bereitet und dann in die Amide verwandelt. Das α -Amid (10 g) lässt sich durch zweistündige Digestion bei 100° mit Permanganat (48 g auf 1 L Wasser) oxydiren: die von den Manganoxyden befreite und eingeengte Lösung giebt an Aether Phtalsäure ab, wird dann zur Trockniss verdampft und mit Alkohol extrahirt, wobei α -Sulfo-phtalsäure (sehr wasserlöslich) in Lösung geht. Das neutrale Baryumsalz derselben, $[C_8H_7 \cdot SO_3 \cdot (CO_2)_2]_2 Ba_3 + 8H_2O$, stellt nadlige Aggregate dar. — Oxydirt man das α -Amid (9 g) in Wasser

(450 g) unter Zusatz von Kaliumhydrat (7 g) gelöst, durch 12stündige Digestion mit Permanganat (40 g in 900 g Wasser) bei 100°, und concentrirt dann das filtrirte Reaktionsgemisch auf 350 ccm, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure lange Nadeln von Monokalium- α -anhydrosulfaminphthalat,



(das Wasser entweicht bei 160°), und daraus das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOAg}$. — 10 g β -Amid werden in 1 L Wasser, 7 g Kaliumhydrat enthaltend, gelöst und durch 48 g Permanganat (in 1 L Wasser) durch 30stündige Digestion bei 100° oxydirt. Die filtrirte, eingedampfte Lösung lässt auf Säurezusatz kleine Prismen von Dikalium- β -sulfophthalat, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K} \cdot \text{SO}_2\text{K} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, fallen. — Wenn man dagegen 24 g β -Amid in 2 L Wasser, 16 g Kali enthaltend, mit 108 g Permanganat in 2 L Wasser oxydirt, so erhält man bei obiger Behandlung, wie oben, Monokalium- β -sulfaminphthalat, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{K} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches mit dem von Jacobsen (*diese Berichte* XIV, 42) erhaltenen identisch erscheint.

Gabriel.

Untersuchungen über das Mesitylen von Robinet und Colson (*Compt. rend.* 96, 1863). Durch sechsstündiges Kochen des von dem Verfasser früher beschriebenen Dichlormesitylens, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$, mit überschüssigem Bleicarbonat und Wasser wurde das Mesitylenglycol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$, als eine dicke, unter 20 mm Druck bei 190°, unter 750 mm Druck unter Zersetzung bei 280° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.23 bei 25° erhalten. Dasselbe löst sich in 20 Theilen Wasser, in 2 Theilen Aether und sehr leicht in Alkohol. Durch Kochen des Dichlormesitylens mit Silberacetat und Essigsäure wurde das Diacetat dieses Glycols als eine brennend schmeckende, unter 120 mm Druck bei 244° kochende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.12 bei 20° dargestellt.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Anilins in einer Lösung eines Anilinsalzes von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 424). Die Löslichkeit des Anilins in Wasser ist bekanntlich sehr gering, dagegen löst es sich in allen Verhältnissen schon in einer 50procentigen Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser. Bei 18° lösen 100 Theile:

einer 35procentigen Lösung salzsauren Anilins	50.4	Theile	Anilin.
» 30	»	»	» 39.2
» 25	»	»	» 18.3
» 12	»	»	» 5.3
» 5	»	»	» 3.8

Beim Steigen der Temperatur wird die Löslichkeit bedeutend grösser. Eine Lösung vom specifischen Gewicht 1.08 wird zuweilen als Anilinöl verkauft, da sie auch ihrer Farbe und dem Geruch nach denselben sehr ähnlich ist.

Jaweln.

Studien über Perjodide von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 496—511). Verfasser hat vom Trimethyl- und Triäthylphenylammoniumjodid, dann vom Nitrosodimethyl- und Diäthylanilin, endlich vom Pyridin und Chinolin die Perjodide durch Fällen mit Jodjodkalium oder Jodtinctur in berechneter Menge dargestellt. Dieselben besitzen wie die Perjodide im Allgemeinen Dichroismus und sind leicht zersetzlich. Trimethylphenylammoniumtrijodid, $C_6H_5(CH_3)_3NJ_3$, bildet hellrothe, kupferglänzende, bei 116° schmelzende Blättchen, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Trimethylphenylammonium-pentajodid, $(C_6H_5(CH_3)_3NJ_5)$, bildet moosgrüne, bei 87° schmelzende Nadeln, Triäthylphenylammoniumtrijodid, $C_6H_5(C_2H_5)_3NJ_3$, kupferrothe, bei 81° schmelzende Blättchen. Das Pentajodid, $C_6H_5(C_2H_5)_3NJ_5$, bildet schwarze, bei 68° schmelzende Blätter. Die Nitrosoverbindungen geben je zwei Perjodide, (α) R_2J_3 und (β) R_3J_2 , welche schon beim Umkrystallisiren aus Weingeist theilweise Zersetzung erleiden. Das α -Perjodid des Nitrosodimethylanilins, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_2J_3$, bildet bläulich flimmernde, schwarze Schuppen, die bei 115.5° schmelzen und leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether löslich sind. Das β -Perjodid derselben Base, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_3J_2$, bildet braunrothe, violett glänzende, bei 123.5° schmelzende Blättchen. Das α -Perjodid des Nitrosodiäthylanilins, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_2J_3$, bildet schwarze, bläulich flimmernde, bei 118.5° schmelzende Blättchen oder Nadeln. Das β -Perjodid der Base, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_3J_2$, bildet hellkupferrothe, goldglänzende, bei 127° schmelzende Blättchen. Das Pyridinperjodid, aus dem Sulfat und Jodjodkalium bereitet, hat die Zusammensetzung $C_5H_5N.HJ_3$ und bildet smaragdgrüne, glänzende, bei 89° schmelzende, sehr leicht in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer in Aether lösliche Nadeln. Endlich bildet das Chinolin ausser dem von Claus und Istel (*diese Berichte* XV, 824) beschriebenen $C_9H_7N.J_2$ noch ein grasgrünes, bei 67° schmelzendes Tetrajodid, $C_9H_7N.HJ_4$.

Plüner.

Ueber die Einwirkung aromatischer Oxysäuren auf Phenole von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 81—97). Die Untersuchungen werden in der Hoffnung angestellt, einige der natürlichen Stoffe, welche bei der Kalischmelze in Phenole und aromatische Oxysäuren zerfallen, künstlich darzustellen. Erhitzt man je 50 g Phenol und Salicylsäure mit 40 g Zinntetrachlorid (Zinkchlorid giebt weniger gute Ausbeute) 14 Stunden auf 115 — 120° , und dann noch einige Stunden



auf 125°, so erhält man eine Schmelze, welche mit Wasserdampf von Phenol befreit mit einem grossen Ueberschuss von Sodalösung gekocht wird; das zinnfreie Filtrat giebt mit Kohlensäure eine Fällung, welche man in Natriumhydrat löst und wiederum mit Kohlensäure behandelt und zwar solange, bis an Stelle des anfänglichen, röthlichen Krystallpulvers lange, weisse Nadeln auszufallen beginnen: dann wird filtrirt, und die Ausfällung zu Ende geführt. Die neue Substanz, Salicylphenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, schießt aus Wasser in hellgelben, grossen Platten an, schmilzt bei 143—144°, wird leicht von heissem, wenig von kaltem Alkohol und Benzol, ferner von Alkalien gelöst und bildet mit Zinntetrachlorid eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Das Natriumsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_3$, tritt in sternförmigen Nadelgruppen auf, das analoge Silbersalz ist hellgelb und enthält 1 Mol. Krystallwasser; auch die Quecksilber-, Kupfer- und Bleiverbindungen wurden bereitet. Neben dem Salicylphenol findet sich *p*-Dioxybenzophenon (Schmp. 205.5—206.5°), welches einem Gehalt der Salicylsäure an *p*-Oxybenzoësäure seinen Ursprung verdankt und auch in analoger Weise aus dieser Säure zu erhalten war. Durch Erhitzen des Salicylphenols mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° erhält man Diacetylsalicylphenol, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°, welche spärlich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Benzol löslich sind. Bei der Kali- oder Natronschmelze liefert Salicylphenol, Phenol und *p*-Oxybenzoësäure, so dass es als *p*-Dioxybenzophenon aufzufassen ist; durch Reduktion mit Natriumamalgam verwandelt es sich in weisses, amorphes *o*-*p*-Dioxydiphenylcarbinol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt wird und mit Mineralsäuren erhitzt in einen blauen Farbstoff übergeht. — Salicylsäure (8 Theile) und Resorcin (15 Theile) geben ein Trioxybenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$, wenn sie 5 Stunden auf 195—200°, dann 10 Stunden bis auf 200° erhitzt werden. Die Schmelze wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, nach 12 Stunden das Ungelöste mit Soda extrahirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wobei gelbliche Schuppen resultirten: dieselben sind nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser ferner in Alkohol und Benzol leicht löslich, schmelzen bei 133—134°, erstarren bei 116—117° und zerfallen bei der Kalischmelze wieder in Salicylsäure und Resorcin. Erhält man diese beiden Stoffe (je 20 g) mit Zinkchlorid (15 g) etwa 2 Stunden im Schmelzen, zieht die Schmelze mit Wasser, dann mit Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, so gewinnt man Salicylresorcinäther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$, lange, hellgelbe; bei 146—147° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in kaltem, spärlich in heissem Wasser lösen, und auch direkt durch Schmelzen von Salicylresorcin mit Zinkchlorid

erhältlich sind. Aus einer alkoholischen Lösung von Aether (1 Molekül) und Natriummethylat (3 Moleküle) scheiden sich citronengelbe Nadeln der Verbindung, $C_{13}H_7NaO_3$, $NaOH$, ab, welche einen Theil des Metalls an Wasser resp. Alkohol abgibt, und in welcher vielleicht $NaOH$ unter Lösung der doppelten Bindung an das Carbonyl des Salicylresorcinäthers getreten ist; letzterer geht mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 110° erhitzt in das bei $167-168^\circ$ schmelzende Acetylprodukt, $C_{13}H_7O_3 \cdot C_2H_3O$, über, welches nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol lösliche Prismen bildet. — In analoger Weise wurde aus Salicylsäure, Orcin (je 10 g) und Chlorzink (8 g) Salicylorcinäther, $C_{14}H_{10}O_3$, strohgelbe, bei 140° schmelzende, nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol lösliche Nadeln, bereitet, dessen Natriumsalz die Formel, $C_{14}H_9O_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, aufweist, und dessen Monacetylverbindung bei $151-152^\circ$ schmelzende, lange, in Wasser nicht, in heissem Alkohol leichtlösliche Nadeln darstellt.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften der Phenylsulfonessigsäureäther von A. Michael und A. M. Comey (*Amer. chem. Journ.* 5, 116—119). Verfasser wollen untersuchen, ob die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle in gewissen Verbindungen nur durch den Einfluss zweier organischer negativer Radikale (z. B. im Acetessigäther) bedingt wird, oder ob diese Radikale ganz resp. theilweise auch durch unorganische negative Radikale, wie $(SO_3 \cdot C_2H_5)^-$, vertreten werden können.

Es wurde als Analogon des Acetessigäthers Phenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch 4- bis 5stündige Digestion einer alkoholischen Lösung von Chloressigäther und sulfinsaurem Natrium bei 100° gewonnen; er krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinten Prismen, ist nicht in Wasser, schwach in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 45° . Bringt man den Aether mit gleich viel Molekülen Natriumäthylat in absolutem Alkohol zusammen, so erhält man einen Brei von feinen Nadeln, welche mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet Natriumphenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHNaCO_2 \cdot C_2H_5$, darstellen; er ist sehr leicht in Wasser, mässig in warmem Alkohol löslich und giebt mit Säure versetzt den ursprünglichen Aether. — Bringt man 10 g Phenylsulfonessigäther und 1 g Natrium (jedes in Alkohol gelöst) mit 5 g Benzylchlorid zusammen, erhitzt mehrere Stunden, verdunstet dann den Alkohol und giesst den Rückstand in Wasser, so erstarrt er zu einer Krystallmasse, welche aus Alkohol gereinigt Benzylphenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, darstellt; er ist nicht in Wasser, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich, bildet weisse Prismen vom Schmelzpunkt $95-96^\circ$, giebt mit Natriumäthylat ein Natriumderivat, welches mit Benzylchlorid den

Dibenzylkörper vom Schmelzpunkt 118° liefert. — Durch mehrstündige Digestion mit alkoholischer Natronlauge bei 100° geht der Monobenzyläther in Zimmtsäure über, etwa nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 2 \text{KOH} = \text{C}_7\text{H}_6 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}.$$

Gabriel.

Zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin von W. Hentschel (*Journ. pr. Chem., N. F., 27, 498—503*). Die Entstehung von Salicylsäure aus Natriumäthylat und Diphenylcarbonat (*diese Berichte XVI, 795*) liess den Verfasser hoffen, sowohl aus Diphenylharnstoff und Natriumäthylat als aus carbanilsaurem Aethyloxyd (Phenylurethan) und Natriumphenylat Amidbenzoëssäure zu gewinnen. Allein aus Phenylurethan und Natriumphenylat entsteht, wenn dieselben in molekularen Mengen im Wasserstoffstrom erhitzt werden, nur Phenetol und Diphenylharnstoff. Der letztere liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat Triphenylguanidin. Der Diphenylharnstoff wurde durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in, in Wasser suspendirtes, Anilin dargestellt; er lässt sich entgegen den Angaben von Merz und Weith (*Zeitschr. f. Chem. 1869, 585*) ohne alle Zersetzung bei etwa 260° destilliren. Im Wasserstoffstrom sublimirt er bei niedrigerer Temperatur in langen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Wird er mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammengerieben und im Wasserstoffstrom auf 220° erhitzt, so destillirt reines Anilin über und der Rückstand löst sich unter Kohlensäureentwicklung vollständig in heisser verdünnter Salzsäure. Rauchende Salzsäure fällt aus der Lösung salzsaures Triphenylguanidin. Diphenylharnstoff zerfällt auch beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in Anilin und Triphenylguanidin. Natronhydrat und Natriumäthylat wirken hier also beide kohlensäureentziehend.

Schotten.

Zur Kenntniss der Thymolderivate von A. K. Richter (*Journ. pr. Chem., N. F., 27, 503—511*). Wird in fein zerriebenes, vollkommen trocknes Thymolnatrium unter Abkühlung Chlorkohlensäureäther eingetragen, das dabei entstehende Oel vom Chlornatrium abgesaugt, mit Aether vollständig herausgewaschen und nach Verjagen des Aethers destillirt, so geht bei 259—262° Aethylthymylcarbonat als wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit über. Dithymylcarbonat bildet sich beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Thymolnatrium. Es siedet oberhalb 360°, schmilzt bei 48°, ist farblos und von schwachem angenehmem Geruch. Als Vorlauf desselben geht zwischen 200 und 300° Chlorameisensäurethymyläther über, ein stechend riechendes Oel, welches, in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, in carbanilsauren Thymyläther, Schmelzpunkt 131°, übergeht. Wird Aethylthymylcarbonat und Natriumphenylat in molekularen Mengen im Wasserstoffstrom auf 210° erhitzt, so bildet

sich, während Phenol, Phenetol und Thymol überdestilliren, nicht, wie man erwarten konnte, Thymotinsäure, sondern Salicylsäure. Bei Anwendung von Natriumäthylat und Thymolat statt des Phenylats bildet sich überhaupt keine Säure. Aus Dithymylcarbonat wird unter der Einwirkung von Natriumäthylat und von schmelzendem Natrium nur Thymol zurückgebildet. Beim Erhitzen mit Natriumphenylat entstehen ausserdem geringe Mengen Salicylsäure. Die Kohlensäureäther des Thymols zeigen mithin Natriumalkoholaten gegenüber ein den entsprechenden Aethern des Phenols analoges Verhalten nicht.

Schotten.

Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe von Wilhelm Staedel [Zweite Abhandlung] (*Ann.* 218, 339—361). Durch Zusatz von Diphenylmethan zu 12 Theilen stark gekühlter Salpetersäure ($d = 1.53$) und Stehenlassen des Gemisches wurde Tetranitrodiphenylmethan erhalten, welches ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Benzol löslich ist, bei 172° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Explosion sich zersetzt. Mit Chromsäure oxydirt geht es in Tetranitrobenzophenon, $C_{13}H_6O(NO_2)_4$, über, eine nicht in Benzol, sehr schwer in Eisessig lösliche, bei 225° schmelzende, darüber hinaus erhitzt, explodirende Substanz; durch Zinn und Salzsäure reducirt liefert das Tetranitrodiphenylmethan Tetramidodiphenylmethan, welches auf gewöhnliche Weise in Freiheit gesetzt bei 161° schmelzende Nadeln bildet und dessen Acetylverbindung analysirt wurde. — Verfasser hat auch die früher von ihm beschriebenen Dinitrobenzophenone (*Ann.* 194, 370) reducirt. Das α -Dinitrobenzophenon aus Diphenylmethan, vom Schmelzpunkt $189—190^{\circ}$, liefert mit Zinn und Salzsäure behandelt ein Zinndoppelsalz der Diamidoverbindung $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot 2SnCl_2$, welches leicht in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure sich löst und aus dem das Chlorhydrat des Diamidobenzophenons, $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, in grossen dicken Tafeln und endlich das freie Diamidobenzophenon, $C_{13}H_8O(NH_2)_2$, in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln gewonnen wurde. Das Sulfat, $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet feine Nadelchen. Bei der Reduktion desselben Dinitrobenzophenons mit Zinkstaub und Salzsäure wurde ein in rothbraunen mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslicher Körper erhalten, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt, dessen Zusammensetzung nicht sehr von der des Diamidobenzophenons abweicht. — Das ebenfalls bei $189—190^{\circ}$ schmelzende, durch Nitrirung des Benzophenons dargestellte Dinitrobenzophenon giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein bei 131° schmelzendes γ -Diamidobenzophenon, welches aus dem Chlorhydrat schon durch Wasser in glänzenden Blättchen abgeschieden wird und ein bei 165° schmelzendes, in stark lichtbrechenden Tafeln krystallisirendes Acetylderivat,

$C_{13}H_8O(NHC_2H_5O)_2$, liefert. Es ist demnach trotz des gleichen Schmelzpunkts dieses Dinitrobenzophenon verschieden von dem aus Dinitrodiphenylmethan durch Oxydation erhaltenen Dinitrobenzophenon. — Ferner wurde durch Natriumamalgam das β -Diamidobenzophenon (Chancel's Flavin) in das Diamidobenzhydrol übergeführt. Dasselbe bildet bei $128-129^\circ$ schmelzende, glänzende Blättchen, sein Chlorhydrat, $C_{13}H_9OH(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, weisse Nadeln, sein Sulfat, $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot 2H_2O$, ebenfalls weisse Nadeln, und seine Acetylverbindung in Alkohol schwer lösliche, bei 220° schmelzende Krystalle. — Endlich hat Verfasser aus α - und β -Diamidobenzophenon mittelst Natriumnitrit die entsprechenden Dioxybenzophenone dargestellt. Das α -Dioxybenzophenon, $C_{13}H_8O(OH)_2$, bildet feine, bei 210° schmelzende Nadelchen, sein Dibenzoyläther bei $181-182^\circ$ schmelzende perlmutterglänzende Blättchen. Es ist somit identisch mit dem früher beschriebenen Dioxyphenon. Das β -Dioxybenzophenon ist leichter löslich in Wasser, schmilzt bei $161-162^\circ$ und liefert einen in Blättchen krystallisirenden, bei $101-102^\circ$ schmelzenden Dibenzoyläther und einen bei $89-90^\circ$ schmelzenden Diacetyläther. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird das β -Dioxybenzophenon ebenso wie das α -Dioxybenzophenon in Carbonsäure und Paroxybenzoesäure gespalten.

Pinner.

Ueber einige Salze von drei Dialkylbenzoëdischwefelsäuren von Fr. Stengel (*Ann.* 218, 257-269). Hr. G. Laube hat früher in der *Jenaischen Zeitschr. für Naturwissensch.* (18, 39) mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf ein Gemisch von Sulfoessigsäure und saurem Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung sich bildet, deren Baryumsalz die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_9S_2Ba + H_2O = C_2H_2SO_5Ba$ (sulfoessigsäures Baryum) + $(C_2H_5)_2SO_4$ (Aethylsulfat) zeigte. Dieser Verbindung entsprechend hat Verfasser aus Benzoësulfoessigsäure und Natriumbisulfat durch Digeriren mit Alkohol die Diäthylbenzoëdischwefelsäure dargestellt. Benzoëssäure wurde mit Schwefelsäureanhydrid in Benzoësulfoessigsäure übergeführt, die Lösung der letzteren in Wasser zur Reinigung mit Baryumcarbonat neutralisirt und dann das neutrale Salz durch Chlorwasserstoffsäure in das gut krystallisirende saure Baryumsalz übergeführt. Dieses Salz wurde alsdann in das neutrale Natriumsalz wieder umgewandelt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure, um alles Natrium in saures Sulfat überzuführen, versetzt. Die Lösung wurde nun zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrere Tage unter häufigem Schütteln digerirt. Als dann wurde vom entstandenen neutralen Natriumsulfat abfiltrirt, aus der Lösung der überschüssige Alkohol abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit 2 Volumen Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und vorsichtig eingedampft. So wurde ein Baryumsalz

von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_9S_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ erhalten. Mit Wasser auf 107° erhitzt zerlegt sich das Salz in Alkohol, Baryumsulfat und Sulfobenzoësäure. Das entsprechende Natriumsalz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig krystallisirt zu erhalten, das Kupfersalz bildet hellblaue Blättchen, welche $2\frac{1}{2}H_2O$ enthalten, das Bleisalz ($2\frac{1}{2}H_2O$) seidenglänzende Nadeln.

Genau nach derselben Methode wurde Dimethylbenzoëdischwefelsäure dargestellt, deren Baryumsalz, $C_9H_{10}O_9S_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist, das Krystallwasser schon über Schwefelsäure verliert und durch Wasser erst bei 150° vollständig in die entsprechenden Produkte, wie die Aethylverbindung zersetzt wird. Ausser dem Baryumsalz wurden noch das Kupfersalz, ($5H_2O$), das Natriumsalz (wasserfrei) und das Bleisalz (wasserfrei) bereitet.

Ferner hat Verfasser dargestellt die Dipropylbenzoëdischwefelsäure, deren Baryumsalz, $C_{13}H_{18}O_9S_2Ba, 7H_2O$ enthält und durch Wasser erst bei 180° zersetzt wird. — In den Mutterlaugen des Baryumsalzes der Aethyl und Methyl enthaltenden Säuren hat Verfasser noch ein wasserfrei krystallisirendes Salz derselben Zusammensetzung wie die oben erwähnten wasserhaltigen Salze aufgefunden.

Pinner.

Ueber Reichenbach's Picamar von Gustav Niederist (*Monatsh. für Chem.* 4, 487—493). Verfasser hat ein von Reichenbach selbst herrührendes und als *Picamar* bezeichnetes Präparat untersucht und gefunden, dass dasselbe identisch ist mit dem von Hofmann (*diese Berichte* VIII, 66 und XI, 329) beschriebenen Dimethyläther der Propylpyrogallussäure. Diese Identität wurde ausser durch die Analyse, Siedepunkt u. s. w. auch festgestellt durch Darstellung des Picamarkaliums, $C_{11}H_{15}O_3K$, ferner der Acetylverbindung, $C_{11}H_{15}O_3 \cdot C_2H_3O$, welche bei $86-87^\circ$ schmilzt und in monosymmetrischen Prismen krystallisirt, und endlich des Dibromacetylpicamar, welches in farblosen, glänzenden, bei $101-102.5^\circ$ schmelzenden Tafeln erhalten wird.

Pinner.

Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren von C. Etti (*Monatsh. für Chem.* 4, 512—530). Nach einer kritischen Beleuchtung der Untersuchungen von Böttinger (*Ann.* 102, 1) und Löwe (*Zeitschr. für anal. Chem.* 20, 208) über denselben Gegenstand beharrt Verfasser bei seiner früheren Angabe, die Gerbsäure der Eichenrinde sei kein Glucosid (der von Böttinger gefundene Zucker rühre von zersetztem Lävulin her, welches immer schwer von der Gerbsäure zu trennen sei), besitze die früher angenommene Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_9$ und sei eine Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$, in welcher drei Hydroxyle durch drei OCH_3 ausgetauscht seien.

Bei einer neuerdings dargestellten Eichenrindengerbsäure hat nun Verfasser eine andere Zusammensetzung, nämlich $C_{20}H_{20}O_9$ gefunden. Diese Gerbsäure, deren Reindarstellung umständlich beschrieben wird, verhält sich genau wie die früher untersuchte Gerbsäure, liefert die vier Anhydride, $C_{40}H_{38}O_{17}$ (Phlobaphen), $C_{40}H_{36}O_{16}$, $C_{40}H_{34}O_{15}$ und $C_{40}H_{32}O_{14}$, und wird vom Verfasser als Trimethyläther einer Propyl-digallussäure angesprochen.

Pinner.

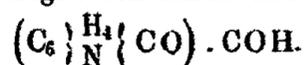
Ueber die Alkaloide der Angustura-Rinde von Körner und C. Böhringer (*Ann. di Chimica* 1883, 201—207). Die als Fiebermittel angewandte Rinde der Angustura-Arten enthält mehrere Alkaloide, welche ihr mittelst Aether entzogen werden können. Aus dem Aetherauszuge gewinnt man durch Behandlung mit verdünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure das Oxalat oder Sulfat eines Alkaloïds. Aus diesen Salzen, welche aus heissem Alkohol in grüngelben Nadeln krystallisiren, wird das Alkaloïd in Freiheit gesetzt, und durch Krystallisiren aus Ligroïn und Umwandlung in die Salze gereinigt. Sowohl das reine Alkaloïd als die reinen Salze sind farblos. Das Alkaloïd, welches die Verfasser Cusparin nennen, krystallisirt aus Ligroïn in langen Nadeln, ist ziemlich löslich in Aether, leichter in Alkohol. Es schmilzt bei 92° und hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}NO_3$.

Das Sulfat, Chlorhydrat und Oxalat sind wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Einwirkung von Kali wird das Cusparin zerlegt in eine schwer lösliche, aromatische Säure und ein neues, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirendes Alkaloïd, welches, ohne zu schmelzen, sich gegen 250° zersetzt.

In der Mutterlauge vom Oxalat oder Sulfat des Cusparins findet sich ein anderes in der Angusturarinde enthaltenes Alkaloïd, das Galipeïn. Letzteres, aus seinen Salzen abgeschieden, krystallisirt aus Ligroïn in weissen, bei 115.5° schmelzenden Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_3$. Seine Salze sind löslicher als die des Cusparins und besitzen eine orangefarbene Farbe. Ausser diesen beiden Alkaloïden ist in der Angusturarinde noch ein drittes, über 180° schmelzendes Alkaloïd enthalten, welches seither noch nicht näher untersucht wurde.

Döhner.

Was ist Isatin? Von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 490—498). »Isatin ist Stickstoffbenzoylformyl, d. h. eine Verbindung von Formyl mit Benzoyl, welches letztere eins seiner Wasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs ersetzt enthält«.



Im Isatinchlorid und Indigo ist an Stelle des Sauerstoffs und Wasserstoffs des Formyls Chlor resp. Wasserstoff getreten; die beiden frei werdenden Affinitäten des Kohlenstoffs sind durch ein zweites, gleich gebautes Molekül gesättigt. Das Indol ist eine Verbindung des

Stickstoffbenzyls mit dem einwerthigen Radikal CH, in welchem der zweiwerthige Kohlenstoff fungirt. Kolbe verkennt nicht, dass vor dieser seiner Hypothese eine andere, welche E. v. Meyer in dem noch unedirten Theil seines Handbuchs »aufgestellt«, Vorzüge hat. Nach v. Meyer treten bei der Bildung des Isatins aus Isatinsäure die Wasserstoffatome des Amids mit dem Sauerstoff des Carbonyls zusammen aus. Die Meyer'sche Auffassung ist übrigens von der von Baeyer aufgestellten (*diese Berichte* XV, 2100) nicht verschieden.

Schotten.

Ueber α - und β -Naphtochinolin von Zd. H. Skraup und A. Cobenzl (*Monatsh. f. Chem.* 4, 436—479). Wie früher α -Naphtochinolin, haben die Verfasser jetzt das β -Naphtochinolin dargestellt und eingehend untersucht. Das β -Naphtochinolin wurde gewonnen durch Erwärmen von je 28 g β -Naphtylamin, 13 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 40 g Schwefelsäure auf 150—160°, Verdünnen der Masse mit 3 Volumen Wasser, Abscheiden der theerigen Substanzen nach Zusatz von 20 g Kaliumhydrat und Ausschütteln des Filtrats nach Uebersättigung mit Alkali durch Aether. Durch Destillation gereinigt, ist es eine farblose, schnell sich röthlich färbende, bei 90° schmelzende Krystallmasse. Es siedet oberhalb 360°, besitzt in der Wärme intensiven, nicht unangenehmen Geruch, ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, leicht in verdünnten Säuren, sehr schwer in Wasser löslich, giebt mit Eisenchlorid zuerst Braunfärbung, dann einen braunen, flockigen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gallertartige, beim Schütteln krystallinisch werdende Fällung, mit Kupferacetat grüne, krystallinische Fällung. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9N \cdot N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, das Chromat, $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, ist ein gelber, das Pikrat ein hellgelber, bei 251—252° schmelzender, krystallinischer Niederschlag. Das Jodmethylat, $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$, bildet hellgelbe Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 200—205° unter Braunfärbung schmelzen. Durch Chromsäure wird dieses Naphtochinolin meist völlig verbrannt, dagegen durch Kaliumpermanganat ziemlich glatt zu β -Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4$, oxydirt. Die aus ihrem Kaliumsalz durch vorsichtigen Salzsäurezusatz abgeschiedene freie Säure bildet farblose, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht lösliche Prismen, giebt mit Eisenvitriol orange-rothe Färbung, mit Eisenchlorid gelblichweisse Fällung, die im Ueberschuss des Acetats mit blauer Farbe sich löst und daraus innerhalb mehrerer Tage hellgrüne Würzchen sich ausscheiden lässt. Die Säure enthält $1H_2O$, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 207°. Das Kaliumsalz, $C_{13}H_7NO_4K_2 + 3H_2O$, ist sehr leicht in Wasser,

kaum in Alkohol löslich, wird erst bei 300° wasserfrei und zersetzt sich noch nicht bei 360°. Das saure Salz, $C_{13}H_9NO_4K + 2H_2O$, gleicht dem neutralen Salz und wird bei 170° wasserfrei. Das Calciumsalz, $C_{13}H_9NO_4Ca + 3H_2O$, ist schwer löslich, scheidet sich aber langsam aus, das Baryumsalz, $C_{13}H_9NO_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, ist in kochendem Wasser leicht löslich, das Silbersalz, $C_{13}H_9NO_4Ag + C_{13}H_9NO_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag; das Kupfersalz, $C_{13}H_9NO_4Cu + 4H_2O$, erhält man bei Zusatz von nicht überschüssigem Kupferacetat zu der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung als hellgrünen Niederschlag. Beim Eintragen von Kupferoxyd in die heisse Säurelösung entsteht das Salz $C_{13}H_9NO_4Cu + (C_{13}H_9NO_4)_2Cu$ als hellviolette Pulver. — Auch mit Säuren vereinigt sich die Säure $C_{13}H_9NO_4$. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$, bildet farblose, sehr schwer in Salzsäure, leicht in Wasser lösliche Prismen, die durch viel Wasser zersetzt werden. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ein krystallinisches Pulver, ist sehr leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. — Erhitzt man die Dicarbonsäure, so beginnt sie bei 180° unter Kohlensäureentwicklung sich zu zersetzen und geht, namentlich leicht bei 185°, über in β -Phenylpyridinmonocarbonsäure, $C_{12}H_9NO_2$, welche aus Wasser in spröden Nadeln krystallisirt, darin in der Kälte spärlich, reichlicher in der Hitze sich löst, leicht in Alkohol löslich ist, bei 185° schmilzt, mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Färbung giebt und unzersetzt destillirbar ist. Das Calciumsalz, $(C_{12}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet leichtlösliche, lange, feine Nadeln, die bei 130° wasserfrei werden; das Kupfersalz, $(C_{12}H_9NO_2)_2Cu$, ist ein hellblauer, schnell krystallinisch und hellviolett werdender Niederschlag. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht die Monocarbonsäure in die bei 231° schmelzende Nicotinsäure, $C_5H_4N \cdot CO_2H$, über. Verfasser leitet daraus für die Nicotinsäure die Stellung $N:CO_2H$ als 1:3 ab. — Erhitzt man das Kalksalz der Dicarbonsäure mit 5 Theilen Aetzkalk in schwer schmelzbaren Röhren möglichst rasch zur Rothgluth, so erhält man β -Phenylpyridin, $C_{11}H_9N$, welches durch Lösen in Salzsäure und Abscheiden durch Kalilauge gereinigt, bei 270° (748 mm Bar.) destillirt, während ein in grosser Menge vorhandener anderer Körper dabei unter Verkohlungen sich zersetzt. Die Base ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, riecht wie Diphenylamin, giebt mit Pikrinsäure einen bei 161—163.5° schmelzenden Niederschlag und mit Platinchlorid orangegelbe Nadeln des Platinsalzes, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Bei der Oxydation dieses Phenylpyridins mit Kaliumpermanganat, die nur schwierig erfolgt, entsteht ebenfalls Nicotinsäure.

Das α -Naphtochinolin, genau in derselben Weise bereitet, wie die β -Verbindung, liefert ein in langen, gelben, weichen Nadeln kry-

stallisirendes Chromat, $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$, und nur schwierig ein in gelblichen Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$. — Erhitzt man die Lösung der Base in 30 Theilen Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure (in der 10fachen Menge Eisessig gelöst), kocht die grün gewordene Flüssigkeit auf ein Achtel ein und füllt mit Wasser, so erhält man das α -Naphtochinolinchinon, $C_{13}H_7NO_2$, als eine unter Zersetzung bei $205-207^\circ$ schmelzende, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, ebenso in Mineralsäuren lösliche, in dunkelorange gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Kalilauge sich zu einer weinrothen, dann bräunlichgelb werdenden Flüssigkeit löst und durch schweflige Säure weiss wird. — Durch Kaliumpermanganat wird das α -Naphtochinolin in α -Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4$, oxydirt, welche in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist als die β -Verbindung, durch Eisenchlorid schwach röthlich, durch Kupferacetat dunkelblau gefärbt wird und beim Erhitzen bei circa 200° hellblau, dann grünlich und schwarzblau wird, bei $230-235^\circ$ schmilzt und bei 236° unter Aufschäumen sich zersetzt. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt nicht, das ziemlich leicht lösliche Calciumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ca + 2H_2O$, bildet kleine Täfelchen, die bei 290° wasserfrei werden, das Kupfersalz, $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$, durch Lösen von Kupferoxyd in der heissen Säurelösung dargestellt, bildet violette Krystalle, die nach ihrer Abscheidung auch in kochendem Wasser unlöslich sind, das Silber-
salz, $C_{13}H_7NO_4Ag_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer, lichtempfindlicher Niederschlag. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$, bildet durch viel Wasser zersetzbare Krystallkrusten, das Platinsalz, $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, bildet orangegelbe, leicht lösliche Blätter. Durch Brom wird die Dicarbonsäure in α -Dibromphenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_7Br_2NO_4$, übergeführt. Letztere bildet hellgelbe Körner, ist sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich, schmilzt unter Braunfärbung bei $204-205^\circ$ und giebt mit Silber-, Blei-, Kupfersalzen u. s. w. Niederschläge. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure entweicht Kohlensäure und es entsteht eine dunkelblaue Masse, welche in Chloroform gelöst dunkelgefärbte Krystalle absetzt, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}N_2O_2(2C_{13}H_9NO_4 = 2CO_2 + 2H_2O + C_{24}H_{14}N_2O_2)$, die durch Alkohol zersetzt werden. Bei der Destillation der Dicarbonsäure mit Kalk entstehen α -Phenylpyridin und α -Phenylpyridinketon, welche durch verdünnte Salzsäure von einander getrennt werden können. Das α -Phenylpyridin, $C_{11}H_9N$, destillirt bei $268-270^\circ$ (749 mm Bar.) ist schwerer wie Wasser und darin unlöslich, besitzt dem Diphenylamin sehr ähnlichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, giebt ein bei $169-172^\circ$ schmelzendes, schwer lösliches Pikrat, bildet ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat und ein in Wasser und Salzsäure fast unlösliches Platin-

salz, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Das α -Phenylpyridin, $C_{11}H_9NO$, krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Blättern, ist wenig in Wasser, reichlich in heissem Alkohol löslich, löst sich in heisser Salzsäure, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung wieder ab, siedet fast unzersetzt bei circa 315° und schmilzt bei $140-142^\circ$. Es riecht dem Diphenylamin ähnlich. Das Pikrat ist ein krystallinischer, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslicher, bei $195-199^\circ$ schmelzender Niederschlag; das Chromat bildet rothe Prismen, das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist dem Phenylpyridinsalz sehr ähnlich. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. — Das α -Phenylpyridin geht bei der Oxydation mit Chromsäure, die nur schwierig erfolgt, in Picolinsäure, $C_6H_5NO_2$, über und Verfasser leitet für diese Säure deshalb die Constitution $C_5H_4N \cdot CO_2H$ 1.3 ab.

Pinner.

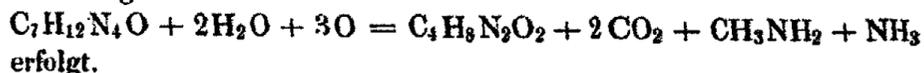
Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens von O. Henzold (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 518—520). Durch Erwärmen von Benzyläthyläther mit Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, Absaugen des Reaktionsproduktes, Umkrystallisiren aus Eisessig und vorsichtiges Sublimiren wird Anthracen gewonnen. Dasselbe entsteht vermuthlich aus zuerst gebildetem Stilben durch Oxydation. Das Reaktionsprodukt enthält reichlich phosphorige Säure.

Schotten.

Studien über Caffeïn und Theobromin von Rich. Maly und Rud. Andreasch (V. Abhandl.) (*Monatsh. für Chem.* IV, 369—387). Durch Erwärmen von Caffeïn mit Barytwasser hat Strecker bekanntlich das Caffeidin erhalten: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. Den Verfassern ist es nun gelungen nachzuweisen, dass das Caffeidin das Produkt einer sekundären Reaction ist und dass zunächst durch die Einwirkung der Base lediglich in Folge Addition von Wasser eine Säure $C_8H_{12}N_4O_3$, die Caffeidincarbonsäure entsteht, welche alsdann beim Erwärmen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung in Caffeidin übergeht. Lässt man nämlich Caffeïn mit verdünnter Kali- oder Natronlauge stehen, so löst es sich innerhalb mehrerer Tage auf. Neutralisirt man alsdann die nur noch schwach alkalische Lösung mit etwas Essigsäure und fügt Kupferacetat unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen das Kupfersalz der Caffeidincarbonsäure $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Cu$ als himmelblaues, stark hygroskopisches, kaum in Wasser, gar nicht in Spiritus lösliches Pulver ab. Die aus dem Kupfersalz dargestellte freie Caffeidincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$, durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol aus dieser Lösung gereinigt, ist eine gelbliche, sehr leicht in Wasser lösliche, stark sauer reagirende, wenig krystallinische Masse, welche beim Erhitzen unter Gasentwicklung und Braunfärbung sich zersetzt und beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure

in Caffèidin sich verwandelt. Das Kaliumsalz der Säure krystallisiert nicht, das Calciumsalz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Ca$ bildet sehr leicht lösliche krystallinische Krusten, das Baryumsalz ist ein leicht lösliches Gummi, das Zinksalz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Zn$ ein in Wasser kaum löslicher weisser Niederschlag, das Cadmiumsalz bildet farblose, glänzende Krystalle, ebenso das Mangansalz. Das Silbersalz ist sehr unbeständig, das Bleisalz ist in Wasser löslich, das mit Sublimat erhaltene Quecksilbersalz ist ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Hg + 2HgCl_2$. — Theobromin löst sich in verdünnten Alkalien, ohne dadurch eine analoge Veränderung zu erleiden wie das Caffèin. Von derartigen, schon durch Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen ist die Baryumverbindung $(C_7H_7N_4O_2)_2Ba$, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und als sehr voluminöser Niederschlag erhalten wird, analysirt worden.

Bei der Oxydation des Caffèidins mit Chromsäure wurde Dimethylamid und Kohlensäure erhalten, so dass die Oxydation nach der Gleichung



Das Caffèin widersteht der Fäulniss sehr. Mit faulendem Pankreasinfus lange Zeit in Berührung wird es nicht verändert. Auch durch den thierischen Organismus scheint Caffèin nicht verändert zu werden, wenigstens haben die Verfasser in dem Harn eines Hundes, der 0.1 g Caffèin bekommen hatte, 0.066 g Caffèin wieder aufgefunden, dagegen nichts von den bekannten Oxydationsprodukten des Base.

Pinner.

Einige Notizen über die Chinabasen: eine Prüfung auf die Reinheit des Chinins von C. H. Wood und E. L. Barret (*Chem. news* 48, 4—6). Die früher (*diese Berichte* XV, 380) beschriebene Verbindung von Chinin und Chinidin (1:1 Mol.) enthält, wenn man sie in einer im Original beschriebenen Weise aus ätherischer oder alkoholischer oder benzolischer Lösung bereitet, stets Wasser ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Mol.); im letzteren Fall ausserdem noch 1 Mol. Benzol. Das aus Benzol in Rhomben krystallisirende Chininhydrat ist ebenfalls nach der Formel $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2H_2O + C_6H_6$ zusammengesetzt: es bildet sich, wenn man Chininsulfatlösung mit Benzol und dann mit Natronlauge versetzt, durchschüttelt und den Benzolauszug erkalten lässt. Aus einer Auflösung von wasserfreiem Chinin in heissem, trockenem Benzol scheiden sich beim Erkalten Nadeln ab, welche die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6$ aufweisen und ebenso wie die vorangehende Verbindung ihr Benzol langsam abgeben. Dagegen verliert die in analoger Weise erhältliche Cinchonidinverbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6$ ihr Benzol leicht; — dieselbe in Nadeln krystallisirende, wasserfreie Verbindung erhält man beim Ausschütteln alkalisch gemachter Cin-

chonidinsulfatlösung mit Benzol. — Die Benzolbestimmungen geschahen durch Erhitzen der Substanz auf 140°. Zum Nachweis des Cinchonidins im Chinin löst man 0.7 g des fraglichen Sulfats in 20 Tropfen Salzsäure und 7 ccm Wasser, fügt 7 ccm Benzol hinzu, erwärmt auf 60—70°, versetzt mit 3.5 ccm Ammoniak und schüttelt 20 Sekunden: aus der abgehobenen Benzollösung scheiden sich zunächst die Rhomben des Chininhydrates aus, während die Mutterlaugen den Gehalt an Cinchonidin (bis zu 1 pCt.) durch Bildung federförmig angeordneter freier Nadeln zu erkennen gaben.

Gabriel.

Ueber den Campher aus *Ledum palustre* von B. Rizza. [Vorläufige Mittheilung.] (*Prot. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 362.) Dieser Campher bildet den festen Bestandtheil des ätherischen Oeles des wilden Rosmarins (*Ledum palustre*) und ist ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 104—105°. Aus 14 Analysen verschiedener Proben, die im Mittel C = 81.32 pCt. und H = 11.54 pCt. ergaben, und aus 5 Dampfdichtebestimmungen (= 8.10) lassen sich folgende zwei Formeln $C_{15}H_{24}O$ und $C_{16}H_{26}O$ ableiten.

Jawolu.

Bildungsweisen der isomeren Bibromcampher von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 470—486). In einer Erwiderung auf die Bemerkungen von Swarts (*diese Berichte* XV, 1623 und 2135) über die Entstehungsweise der beiden Bibromcampher theilen die Verfasser mit, dass die α -Modifikation (Schmelzp. 61°) zwar am besten durch Erhitzen von Monobromcampher mit Brom und etwas Chloroform im offenen Gefäss bereitet wird, dass sie aber auch entsteht, wenn das Erhitzen in geräumigen geschlossenen Röhren auf 110—120° geschieht. Die β -Modifikation wird am bequemsten nach der früher von den Verfassern beschriebenen Methode (Erhitzen von Monobromcampher mit etwas mehr als 1 Molekül Brom unter Druck) gewonnen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Campher von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 494). Verfasser haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Campher, die in Gegenwart von absolutem Aether oder von Petroleumäther schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, selbst wenn der Zutritt von Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen wird, Verbindungen entstehen, welche an Natrium und Sauerstoff viel reicher sind als Camphernatrium, und dass bei der Zersetzung derselben durch Wasser eine alkalisch reagirende Flüssigkeit entsteht, aus welcher durch Salzsäure ein starker Niederschlag sich abscheidet. Durch trockene Destillation konnte aus diesem Niederschlag isolirt werden Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ und bei 141° schmelzende Blätter der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$.

Pinner.

Beobachtungen über die Brotgährung von Moussette (*Compt. rend.* 96, 1865). Vor Kurzem veröffentlichte Hr. Chicandart eine Notiz, in welcher er mittheilte, dass die Gährung des Brotes durch Sauerteig keine alkoholische, sondern eine faulige Gährung der Eiweissstoffe des Mehls sei und dass die sich entwickelnden Gase wie bei der Fäulnissgährung aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff beständen. Hr. Moussette theilt nun mit, dass in jedem Falle zugleich eine alkoholische Gährung statthaben müsse, denn er habe im Jahre 1854 aus den Rauchgasen einer grossen Bäckerei eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Alkohol (1.6 Vol. pCt.) und Essigsäure (0.06 pCt.) enthalten gewesen seien.

Pinner.

Ueber fossilen Kautschuk, genannt »Helenit« von Arnulf Nawratil (*Dingl. pol. Journ.* 248, 515—518). Auf den Halden des Schachtes Helena (Erdölbergwerk) in Ropa fand Verfasser feine, an den Kanten tief eingeschnittene, elastische, 10—15 cm lange, 4—5 cm breite, schmutzig oder lichtgelb gefärbte Lamellen, welche er »Helenit« nennt. Aus dem Fossil lässt sich durch Aether eine Substanz extrahiren, welche allem Anschein nach Erdöl ist. Der in Aether unlösliche Antheil ist weiss, schwach durchscheinend, wird in heissem Wasser wieder elastisch, hat die Dichte 0.915 bei 15°, entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche den Geruch des ebenso erhitzten Parakautschuks haben, giebt mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und rohem Kautschuköl Lösungen, welche nach dem Verdunsten blassgelbliche, starkglänzende Massen zurücklassen. 3 Analysen ergaben 84.62 bis 85.30 pCt. Kohlenstoff und 15.29 bis 16.43 pCt. Wasserstoff. Der Helenit lässt sich durch Schwefel resp. Chlorschwefel vulkanisiren und scheint ein fossiler Kautschuk zu sein.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur vorläufigen Abwehr von Alex. Danilewsky (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 427—449). Verfasser hat seine frühere Auffassung des Casein (Danilewsky und Rudenhausen (*Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung*, 1880, Heft 9), welche Hammarsten (*diese Berichte* XVI, 805) angriff, dahin modificirt, dass er dasselbe jetzt für eine Verbindung von Nuclein, Albumin und Albuminsäuren hält. Letztere, welche Danilewsky früher als Protalbstoffe (*diese Berichte* XIV, 116) bezeichnete, werden künstlich durch Einwirkung von Alkalien auf Albuminstoffe erhalten; sie sind nach Danilewsky nicht identisch mit den als Albuminate bekannten Körpern, wie Hammarsten meint, denn diese enthalten nach Danilewsky noch Reste der unveränderten Muttersubstanzen. Heisser

Weingeist, 50 pCt., zieht die Albuminsäuren nebst einem Theil des Nuclein aus dem durch Säure gefüllten Casein aus; durch Lab gefälltes Casein liefert nur Spuren von Albuminsäuren und reagirt auch schwächer sauer als jenes. Nach Danilewsky werden nämlich unter Einfluss des Labferments die Carboxylgruppen der Albuminsäuren durch Calciumatome gesättigt, welche andererseits mit der Gruppe PO_4Ca verbunden sind. Das Casein der Kuhmilch wird nach Danilewsky durch die Labwirkung leichter verdaulich, da die Albuminsäuren schwerer peptonisirt werden als die Albumine; das Casein der Frauenmilch enthält sehr wenig Albuminsäure und besitzt nur schwach saure Reaktion.

Der Schwefelgehalt des Casein liegt nach Danilewsky über 1 pCt.; das Mittel der veröffentlichten Analysen — ausser denen Hammarsten's mit 0.716 pCt. — liegt bei 0.992 pCt. Albuminstoffe mit weniger als 0.7 bis 0.8 pCt. Schwefel liefern beim Kochen mit Kalilauge kein Schwefelmetall; der Schwefelgehalt über 1.2 pCt. wird schon durch 0.5 pCt. Kalilauge abgespalten, der Schwefelgehalt von 1.2 bis 1.05 pCt. erst durch 1 bis 2 pCt. Lauge, der Gehalt von 1.05 bis 0.7 pCt. erfordert 4 bis 5 pCt. Lauge. Wegen der verschiedenen Bindung des Schwefels im Eiweiss (Fleitmann, *Ann. Chem. Pharm.* 66, 381) muss das Eiweissmolekül mehr als ein Atom Schwefel enthalten.

Hertter.

Ueber die Entstehung der Homologen der Benzoësäure bei der Fäulniss von E. und H. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 450—459). Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann (l. c. 7, 553—558). Dass die Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure, welche E. und H. Salkowski bei der Fäulniss der Eiweisskörper erhielten (*diese Berichte* XII, 107, 648, 701), aus Phenylamidosaure entstehen, wurde von Tiemann vermuthet (*diese Berichte* XIII, 385), und Baumann constatirte in der That die Bildung von Phenyllessigsäure bei der Fäulniss von Phenylamidopropionsäure (*diese Berichte* XVI, 1106). Dagegen erhielten nun E. und H. Salkowski die Phenylpropionsäure aus faulendem Tyrosin, und es wären demnach zwei Quellen jener Benzoësäurehomologen und somit auch der Hippursäure des Harns anzunehmen. 20 g Tyrosin, in einer zusammengesetzten, durch Natriumcarbonat alkalischen Nährflüssigkeit mit faulendem Fleischwasser 13 Tage bei 40° digerirt, lieferten 1.2 g Phenylpropionsäure, bei ca. 270° siedend, bei 49° schmelzend; daneben wurde, entsprechend Baumann's Angaben, Oxyphenyllessigsäure gefunden. — Baumann erhielt keine Homologen der Benzoësäure¹⁾ bei der

¹⁾ Die Löslichkeit derselben in Benzol diente zur Trennung von den Oxyssäuren der Para-Reihe.

Fäulnis von Tyrosin, welches durch Fällung des salzsauren Salzes mit Wasser von nicht hydroxylierten Amidosäuren gereinigt war. Er läugnet deshalb und auf Grund von Fütterungsversuchen einen Einfluss des Tyrosin auf die Hippursäurebildung.

Herter.

Zur Chemie des Glutins von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 460—465). Gereinigte Knochenstücke, welche durch Digestion in verdünnter Salzsäure ihrer mineralischen Bestandtheile grösstentheils beraubt waren, lieferten nach dem Auswaschen beim Kochen mit Wasser reichlichere Glutinemengen. Die Lösung gelatinirte, wurde aber durch Gerbsäure nicht gefällt, wenn nicht etwas Salz (NaCl, CaCO₃, CaSO₄) hinzugefügt wurde. Die Substanz, bei ca. 35° getrocknet, enthielt 0.62 pCt. Asche (Calcium, Phosphorsäure, Spuren von Eisen); in gewöhnlichem Leim fand sich 3.12, in käuflicher Gelatine 2.43 pCt. Asche. Durch längere Digestion der zur Darstellung verwendeten Knochen konnte der Aschengehalt der bei 100° getrockneten Substanz auf 0.3 pCt. herabgedrückt werden; die so erhitzte Substanz löste sich nur noch theilweise in Wasser wegen Rückverwandlung des Glutin in Collagen (Mulder, Hofmeister).

Herter.

Weitere Beiträge zum Verhalten des Sarkosins im thierischen Organismus von J. Schiffer (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 479—486). Verfasser gab einem Hunde 6 g salzsaures Sarkosin und 4 g benzoësaures Natron, einem Kaninchen 3 g Sarkosin und 2 g benzoësaures Natron. Der Harn der nächsten 24 Stunden gab nach Ansäuern mit Salzsäure an Aetheralkohol eine in Nadeln krystallisirende Säure ab, welche nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung sich als gewöhnliche Hippursäure erwies; eine Sarkosinhippursäure hatte sich nicht gebildet. Salkowski (*diese Berichte* XIII, 778) fand eine Vermehrung des Harnstoffs (nach Bunsen) bei Fütterung mit Sarkosin sowohl bei Hunden als bei Kaninchen. In einem von Verfasser angestellten Versuche zeigte ein Kaninchen bei Einnahme von 10 g Sarkosin in 24 Stunden (mit etwas Opium zur Bekämpfung der dadurch entstehenden Diarrhoe) ebenfalls eine gesteigerte Ausscheidung von »Harnstoff« nach Bunsen, und zwar um 1.26 resp. 1.82 g. Weil aber Methylhydantoin und Methylharnstoff, welche aus Sarkosin gebildet werden (*diese Berichte* XIII, 1753, XIV, 2596) die Resultate obiger Bestimmungsmethode erhöhen, so lässt Schiffer Salkowski's Schlussfolgerung nicht gelten, dass ein ansehnlicher Theil des Sarkosin in Harnstoff umgewandelt werde.

Herter.

Ueber das Vorkommen der Acetessigsäure im Harn von Rudolf von Jaksch (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 487—490). Die im Harn vorkommende Eisenchlorid violett- bis Bordeauxrothfärbende Substanz, welche früher für Acetessigäther gehalten wurde,

ist vom Verfasser (*Prag. med. Wochenschr.* No. 20, 21; 1880; *Zeitschr. f. Heilkunde* 3, 21) als Salz der Acetessigsäure aufgefasst worden ehe Tollens die gleiche Ansicht aussprach (*diese Berichte* XIV, 2593, 2594). Durch Schütteln des mit Schwefelsäure angesäuerten Harns (circa 50 ccm achtfach verdünnter Schwefelsäure auf 1 L) mit Aether, Schütteln des abgehobenen Aethers mit Wasser und Kupferoxydhydrat, schnelles Verdunsten der Lösung im Vacuum, Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdampfen der alkoholischen Lösung im Vacuum erhielt von Jaksch ein Kupfersalz mit 26.88 pCt. $\text{CuO} ((\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2 \text{Cu}$ verlangt 29.92 pCt., ein Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$ 26.34 pCt.). Aehnlich werden Zink-, Baryum- und Ammoniums Salze dargestellt, sämmtlich amorph und hygroskopisch; ihre Lösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt und reduciren Fehling'sche Lösung nicht. Die Salze, besonders in Lösung zersetzen sich bald ebenso wie die freie Säure, in frischem Harn längstens binnen 48 Stunden, schneller beim Erwärmen; es entwickelt sich Aceton und Kohlensäure (kein Alkohol). Die Eisenchloridfärbung erblasst binnen 24 Stunden, schnell auf Zusatz von Mineralsäure, in wenigen Minuten beim Kochen. Die Säure ist identisch mit der Ceresole's (*diese Berichte* XV, 1326, 1871).

Herter.

Ueber die Bestimmung von Jod im Harn nach Kersting von Ferdinand Pecirka (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 491—496). Die Hilger'sche Modification (direkte Titration im Harn) giebt nach Verfasser viel zu hohe Resultate. Die folgende, von Pecirka vorgeschlagene Modification giebt 97—100 pCt.; sie ist leichter ausführbar und gestattet die Bestimmung grösserer Mengen als das Kersting'sche Verfahren, welches nur 84—98 pCt. ergiebt. Verfasser versetzt 50 ccm Harn mit 5 ccm 10 pCt. Salpeterlösung und 5 ccm Normalsodalösung, verdampft und verascht, löst in 5 ccm 10 pCt. Natronlauge und der nöthigen Menge Wasser, legt ein Zinkstäbchen in die warm gehaltene Flüssigkeit (zur Entfernung der Salpetersäure), giesst nach einer Stunde in ein Kölbchen ab, fügt dazu Stärkelösung und säuert mit Schwefelsäure (1:4) an. Zur Entfernung der salpetrigen Säure dient tropfenweises Zufügen einer Lösung von Natriumsulfit unter Durchleitung von Kohlensäure (zur Austreibung von gebildeten Stickoxyd). Etwaiger Ueberschuss von schwefliger Säure kann durch Natriumnitrit wieder entfernt werden; die Flüssigkeit, welche vor dem Titriren mit Palladiumchlorür filtrirt wird, muss schwach blau gefärbt sein. Herter.

Ueber die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 466—473).

	Karpfenschuppen	Hechtschuppen
Collagen	68.50 pCt.	57.83 pCt.
Fett	0.88 »	0.02 »
Organische Substanz	69.38 pCt.	57.85 pCt.

Ca O	15.98 pCt.	21.93 pCt.
Mg O	0.48 »	0.51 »
P ₂ O ₅	13.12 »	18.00 »
C O ₂	1.43 »	2.30 »
Anorganische Substanz	30.62 pCt.	42.15 pCt.

Entgegen älteren Angaben enthalten die Fischschuppen kein Chondrin. Die Kohlensäure ist auch vor der Veraschung nachzuweisen. Das Gesamtäquivalent der Säuren in der Asche ist grösser als das der Basen.

Knochen des Steinbutts:

	I.	IIa.	IIb.
Organische Substanz . . .	34.00 pCt.	36.40 pCt.	37.80 pCt.
Anorganische Substanz . .	66.00 »	63.60 »	62.20 »

Zusammensetzung der Asche:

Ca O	54.08 pCt.	53.58 pCt.	53.13 pCt.
Mg O	Spuren	1.24 »	0.91 »
P ₂ O ₅	45.92 pCt.	44.15 »	42.72 »

Analyse I bezieht sich auf Hautknochen eines älteren Steinbuttes, IIa auf Hautknochen und IIb auf Skelettknochen eines jüngeren Individuums; nur letztere enthielten Fluor, die Hautknochen nicht. Eine Abnahme der Magnesia bei zunehmendem Alter fand Wildt auch an Kaninchenknochen.

Hortor.

Beitrag zur Knochenanalyse von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 474—478). In der Knochenasche findet sich nach Bestimmungen von B. Schulze 0.4 bis 0.9 pCt. Schwefelsäure (SO₃), welche nicht präexistirt, sondern durch die Verbrennung organischer Substanz gebildet wird. Diese Schwefelsäurebildung reicht nicht aus, um den zuerst von Wildt (*Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 15, 404) constatirten Kohlensäureverlust zu erklären, welcher bei der Veraschung eintritt, ohne dass Aetzkalk gebildet wird. Der Kohlensäuregehalt der frischen Knochen von zwei Schafen betrug für Schulterblätter 3.55 resp. 3.35 pCt., Beckenknochen 3.26 resp. 3.10 pCt., Rippen 3.20 resp. 3.09 pCt., Kopf mit Zähnen 3.11 resp. 3.18 pCt., Röhrenknochen 3.14 pCt., Wirbel 2.74 resp. 2.58 pCt.; in der Asche fand sich dagegen nur 0.68 bis 1.31 pCt. CO₂. Zur Erklärung dieser Differenz muss noch die Einwirkung von CaHPO₄ auf CaCO₃ bei der Veraschung angenommen werden. Bei genauen Knochenanalysen empfiehlt Weiske den CO₂-Gehalt der Knochensubstanz und der Knochenasche, sowie den Schwefelsäuregehalt der Asche zu bestimmen, die CO₂-Differenz dem gefundenen Gewicht der Asche zuzusaddiren und den Schwefelsäuregehalt zu subtrahiren.

Hortor.

Eisengehalt der Leber in einem Fall von Leukämie von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. Physiol. Chem. 7, 497—509).

	L e b e r.					
	Fe in der trockenen Substanz	Fe	Im frischen Organ Wasser	Asche	Organische Substanz	
Normal	0.12 pCt.	0.03 pCt.	76.1 pCt.	1.3 pCt.	22.4 pCt.	v. Bibra.
Leukämie	0.055 »	0.011 »	79.9 »	1.17 »	18.9 »	v. Bemmelen.
Anämie ¹⁾	0.122 »	0.025 »	79.2 »	— »	— »	Nolen.

Obige Zahlen sprechen nicht für die vermuthete Zunahme des Eisengehalts der Leber bei Leukämie; Stahel hatte in solchem Falle 0.1 pCt., Graanboom 0.39 pCt. Eisen in der getrockneten Substanz gefunden. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate empfiehlt Verfasser das Trocknen der gepulverten Organe bei 100° im Luftstrom. Vergl. Stahel Eisengehalt in Leber und Milch nach verschiedenen Krankheiten, *Arch. f. pathol. An.* 85, 26, 1882. Graanboom, Quantitatief scheikundig onderzoek van menschelyke organen in enkele pathologische toestanden. I. D. Amsterdam, 1881. Horter.

Analytische Chemie.

Stickstoffbestimmung in ammoniakalischen Düngern von Wareg Massalski (*Bull. soc. chim.* 40, 18—21). Verfasser führt das Ammoniak durch Natriumhypobromit unter Zusatz von Glucose (vergl. Fauconnier, *diese Berichte* XIII, 1038) in Stickstoff über (dabei bleibt die etwa vorhandene Salpetersäure unverändert) und bringt ihn in einem durch Zeichnungen erläuterten Apparat zur Messung. Von den übrigen im Dünger und Guano vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln die einen mit Natriumhyposulfit Stickstoff, die anderen nicht; Horn- und Fleischpulver entwickelt etwa $\frac{1}{4}$, Fischguano etwa $\frac{1}{10}$, Guano mindestens $\frac{1}{5}$ seines Stickstoffs. Gabriel.

Neue volumetrische Methode der Arsenbestimmung von Leroy Mc. Cay (*Chem. News* 48, 7). Dieses Verfahren ist eine Modifikation des von Reich und Richter angegebenen. Bei diesem wird die Arsensäure haltende Lösung mit salpetersaurem Silber im geringen Ueberschuss versetzt und dann mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, der gewaschene und getrocknete Niederschlag von arsen-

¹⁾ Die Niere enthielt in diesem Falle 0.041 resp. 0.0074 pCt. Eisen und 82.0 pCt. Wasser.

saurem Silber vom Filter entfernt, dieses für sich auf einem Scherben in der Muffel eingäschert, nach dem Erkalten der Niederschlag dazu geschüttet mit der 10fachen Menge Bleies angesotten und der Regulus auf der Kapelle abgetrieben. Aus dem Gewichte des Silberkornes berechnet man die Menge des Arsens. Verfasser ändert die Methode dahin ab, dass er zu der neutralen, bis zum Sieden erhitzten Lösung der arsensauren Salze eine genau gemessene überschüssige Menge Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte zusetzt, bis auf etwa 30° erkalten lässt und nun aus einer Bürette stark verdünntes Ammoniak unter stetem Umrühren zuträufelt, bis in der klaren Flüssigkeit keine wolkige Trübung mehr entsteht. Es wird vom Niederschlage abfiltrirt, durch Decantation gewaschen und im Filtrate der Ueberschuss des Silbers durch Rhodanammonium titrirt. Aus der Menge des zur Fällung der Arsensäure verbrauchten Silbers erfährt man die Menge des Arsens. Verfasser giebt an, dass, wenn man nach dem Verfahren von Reich und Richter die Lösung der arsensauren Salze mit Silbernitrat versetzt und dann mit Ammoniak genau neutralisirt, die über dem Niederschlage stehende Lösung stets noch geringe aber deutliche Mengen Arsens enthalte und deshalb fügt er Ammoniak bis zum Aufhören des Niederschlages zu. Es ist aber aus seinen Ausführungen nicht ersichtlich, wie er dabei die Fällung von Silberoxyd vermeiden kann. Seine zahlreichen Beleganalysen zeigen überaus günstige Ergebnisse.

Schertel.

Neue Methode zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen und eine neue Form eines Chromometers von J. E. Stead (*Chem. News* 47, 285). Die färbende Substanz, welche bei Lösung des Eisens in Salpetersäure entsteht (vergleiche Eggertz Methode), soll in Alkalien mit tieferer Färbung löslich sein. Verfasser benützt deshalb die auf Zusatz von Natronlauge (1.27 spec. Gew.) zur Lösung des Eisens in Salpetersäure entstehende braune Flüssigkeit zur calorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes. Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Verfahrens wird nur ein einziger vergleichender Versuch angegeben, allerdings ein sehr gut stimmender. Verfasser beschreibt auch den von ihm benutzten calorimetrischen Apparat.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffes in Gusseisen und Stahl von G. Zabudsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1] 410). Zum Zersetzen des kohlenstoffhaltigen Eisens benutzt Verfasser anstatt der Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid ein trocknes Gemenge dieser Körper, zu dessen Darstellung er 100ccm, enthaltend 20 g CuSO_4 und 20 g NaCl , zur Trockne dampft. Auf jedes Gramm fein zertheilten Eisens werden 20 g dieses Gemenges genommen, mit Wasser zu einem Teige angerührt und dann in dem glasirten Mörser so lange zerrieben, bis unter dem Pistill keine harten

Theilchen zu bemerken sind. Darauf wird der Teig in ein Glas gebracht, der Mörser mit einer Eisenchloridlösung abgespült, das Glas erst ohne, dann mit Salzsäure schwach erwärmt und endlich der erhaltene reine Kohlenstoffrückstand auf ein Asbestfilter gebracht. Die ganze Operation beansprucht 2—2½ Stunden. Die Verbrennung des Rückstandes giebt vollkommen befriedigende Resultate. Jawohn.

Neues Reagens auf Ammoniakgas und seine Homologen in der Kälte und Wärme von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 299). Ein Tropfen Mercuronitratlösung an einem Glasstabe oder auf Filtrirpapier über eine freies Ammoniak enthaltende Lösung gehalten wird je nach der Menge der Ammonidämpfe weisslich trübe, grau bis tiefschwarz. Andere flüchtige Basen geben andere Erscheinungen. Schertel.

Bestimmung des Mangans neben kleinen Mengen Eisen von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). Man fällt beide Metalle unter Zusatz von Brom oder Wasserstoffsperoxyd mit Alkalicarbonat, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd, löst dasselbe in Salzsäure, dampft zur Trockne und zerlegt das Eisenchlorid durch Jodkalium und Salzsäure in der Kälte. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumhyposulfit titirt. Schertel.

Bestimmung des Chlors neben Rhodanverbindungen von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). In einem abgemessenen Theile der Chlor- und Rhodanverbindungen enthaltenden Lösung werden $\text{Cl} + \text{CNS}$ mit Silber titirt, aus dem anderen das Rhodan mittels Kupfervitriol und schwefliger Säure gefällt und in einem aliquoten Theile der durch ein trockenes Filter gegossenen Lösung das Chlor titirt. Schertel.

Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). Es wird auf die Vorzüge des Bleichromats bei gewichtsanalytischer Bestimmung des Bleies (Unlöslichkeit in Ammoniaksalzen bei Gegenwart freier Essigsäure) aufmerksam gemacht. Das für sich eingäscherte Filter befeuchtet Verfasser bei dieser Bestimmung mit salpetersaurem Ammon und dampft zuletzt über kleiner Flamme ab. Die Verpuffung bedingt bei Vorsicht keinen Verlust. Schertel.

Quantitative Trennung von Zink, Nickel und Kobalt von Oscar C. S. Carter (*Chem. News* 47, 273). Schertel.

Ueber den Nachweis des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege von C. H. Wolff (*Repert. d. analyt. Chem.* 1883, 114—119). Zum Nachweise sehr geringer Mengen Quecksilbers in grösseren Flüssigkeitsmengen verwendet der Verfasser als Kathode einen aus feinen Platindrähten gefertigten Pinsel mit einem dickeren Platindraht als Stiel und vergoldet den Büschel galvanisch, als Anode eine

Spirale von dickem Platindraht, aus deren Mitte eine aus Platindrähten gefertigte Troddel herabhängt. Die Elektrolyse wird vorgenommen in einem durch ein Stativ festgehaltenen Reagenscylinder, welcher nach unten in eine Röhre endigt, durch welche mittels Kork die Kathode eingeführt ist, während die Anode von oben eintaucht. Durch eine oben und unten am Cylinder angeschmolzene Zu- und Abflussröhre passirt die Lösung aus einem verstellbaren Vorrathsgefäße die Elektroden. Nachdem dieses mehrmals geschehen, wird die getrocknete Kathode in ein Cylinderchen mit capillarem Ansatz eingeschoben, ausgeglüht, das Quecksilber mittels Joddampf in Quecksilberjodid verwandelt und zur deutlichen Erkennung in die Capillarröhre sublimirt. Der Strom soll so stark sein, dass er etwa 500 ccm Knallgas in der Stunde entwickelt. 0.01 mg Quecksilber in 100 g Flüssigkeit soll nach dieser Methode noch eine präzise Quecksilberjodidreaktion geben.

Schertel.

In Bezug auf die Abscheidung des Galliums aus Salzgemischen bespricht Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1838) jetzt die Trennung desselben von Ruthen, Osmium, Arsen und Selen, die stets am besten in der Weise auszuführen ist, dass man aus stark salzsaurer Lösung diese Elemente durch Schwefelwasserstoff abscheidet und im Filtrat das Gallium aufsucht.

Pinner.

Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyds zum Nachweis von Alkalijodüren neben den Chlorüren und Bromüren von A. Gavazzi (*Gazz. chim.* XIII, 727). Aus Gemischen eines Jodürs, Bromürs und Chlorürs von Alkalien wird durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd das Jod vollständig entfernt, während Chlor und Brom zurückbleiben. Die Joddämpfe werden in einer Jodkaliumlösung aufgefangen. Die Methode eignet sich auch zum Nachweis von Spuren von Jod neben einem grossen Ueberschuss von Chlor und Brom.

Döbner.

Ueber Flugstaub und die chemische Analyse des Saharasandes von Tacchini (*Atti d. Accadem. dei Lincei* 1883, VII, 134). Der Saharasand — und zwar der durch Schlemmen mit Wasser suspendirte leichtere Theil — besitzt nahezu dieselbe chemische Zusammensetzung wie der in Sicilien und im übrigen Italien häufig auftretende Flugstaub; letzterer ist demnach wahrscheinlich der durch den Sirocco aus Afrika entführte leichte Saharasand.

Döbner.

Zusammensetzung des das Erdöl begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers von A. Potilitzin. III. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 388). Im Anschluss an seine schon mitgetheilten Analysen (*diese Berichte* XV, 3099 und XVI, 1395) beschreibt Verfasser jetzt die Untersuchung eines Erdöl-

Wassers, das im Juli 1880 den in der Ebene von Eldar am rechten Ufer des Flusses Jordo gelegenen Fundorten entnommen worden war. Dasselbe befand sich daselbst in einer Vertiefung eines Sandsteinlagers unter einer Schicht dichten Erdöls und war mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt. Diese beiden Gase waren auch massenhaft in den sich aus dem Erdöl ausscheidenden Gasen enthalten. Das schwach alkalische Wasser war übrigens vollkommen klar; sein specifisches Gewicht betrug 1.0240 bei 20°. Die Zusammensetzung ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Fester Rückstand	2.7306	pCt.
Kohlensaures Natrium	0.2685	»
Natriumchlorid	0.3691	»
Natriumbromid	0.0100	»
Natriumjodid	0.00214	»
Kohlensaures Magnesium	0.070	»
Kohlensaures Calcium	0.050	»
Kieselerde	0.0016	»
Schwefelwasserstoff	0.0016	»

Alle Wasser des kaukasischen Erdölbezirks, die durch das Nichtvorhandensein von schwefelsauren Salzen charakterisirt sind, könnten nach Potilitzin »Erdöl-Wasser« genannt werden, und zwar unabhängig davon, ob sie allein oder mit dem Erdöl zusammen angetroffen werden. Diese Wasser wären dann in 2 Gruppen zu trennen. Zur ersten Gruppe müssten die sauren Erdölwasser gerechnet werden, die fast ausschliesslich Chloride enthalten und hauptsächlich Natrium-, Calcium- und Magnesiumchlorid. Verbreitet sind dieselben in dem östlichen Theile des Erdölbezirks. Die 2. Gruppe würden die alkalischen Erdölwasser bilden, für die, ausser den genannten Chloriden, noch der Gehalt an Brom, Jod und Salzen von Fettsäuren bezeichnend ist. Nimmt man an, dass der nordwestliche und südliche Theil des Erdölbezirks, in welchem sich diese alkalischen Wasser vorfinden, vor oder zu Anfang der Tertiärzeit ein flaches Meeresufer bildete, an welches Seepflanzen und Seethiere geworfen wurden, so lässt sich durch das Auslaugen der Ueberreste der letzteren der jetzige Brom- und Jodgehalt der Wasser erklären. Der Unterschied in der Zusammensetzung der sauren und alkalischen Erdölwasser steht jedenfalls mit der Menge des Erdöls dieser Gegenden, mit deren geologischem Alter und deren Lagerung in einem bestimmten Zusammenhange.

Jawein.

Ueber eine photochemische Methode der Bestimmung organischer Substanz im Trinkwasser von Albert R. Leeds (*Phil. Magaz.* 1883, 9—13). Verfasser hat sich überzeugt, dass eine Silbernitratlösung mit reinem Wasser versetzt kein Silber abscheidet, wenn sie 48 Stunden lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, dass eine solche

Abscheidung dagegen eintritt, wenn das Wasser organische Stoffe enthält. Für quantitative Bestimmung der letzteren werden 200 ccm des betreffenden Wassers mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung versetzt und in wohlverschlossenen, hohen Cylindern etwa 2 Tage stehen gelassen; danach hat sich die anfänglich trübe Flüssigkeit geklärt unter Abscheidung eines Bodensatzes, in welchem man nach Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak das Silber bestimmt. Unter der Annahme, dass 108 Theile Silber 16 Theilen Sauerstoff entsprechen, wird aus der gefundenen Silbermenge der verbrauchte Sauerstoff berechnet und mit dem bei Oxydation der organischen Materie mit Permanganat verbrauchten verglichen: bei diesem Vergleich weichen die Zahlen fast ausnahmslos und zwar in verschiedenem Sinne von einander ab, so dass die Methode noch eingehender Prüfung bedarf. Gabriel.

Nachweis freier Schwefelsäure im Wein und Essig von E. Pollacci (*Gazz. chim.* XIII, 315—316). Döbner.

Zur Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln mittelst Fehling'scher Lösung von C. Faulenbach (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 510—522). Verfasser empfiehlt eine Modifikation des Medicus'schen Verfahrens (*diese Berichte* XII, 1285). Er benutzt eine Diastaselösung, durch 8 tägige Digestion von $3\frac{1}{2}$ kg frischen Grünmalzes mit 2 L Wasser und 4 L Glycerin bereitet, welche in 15 Tropfen nur ca. 1 mg Zucker enthält. Die Substanz, entsprechend ca. 2 g Stärke, wird mit 15 Tropfen Diastaselösung bei 50—60° 2 Stunden digerirt, filtrirt, das Filtrat mit concentrirter Salzsäure (50 ccm auf 1 L) 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann neutralisirt. Von der erhaltenen Lösung werden gleiche Volumina mit verschiedenen Mengen Fehling'scher Lösung im Wasserbad erwärmt, filtrirt und durch Prüfung der Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser auf Kupferüberschuss die entsprechende Menge der Fehling'schen Lösung festgestellt. Bei der gewählten Verdünnung (0.1 bis 0.2 pCt. Zucker) werden 100 ccm derselben durch 0.509 g Traubenzucker reducirt. Die Differenzen der Beleganalysen bleiben meist unter 0.3 pCt. Zur Bestimmung löslicher Kohlehydrate neben Stärke wird die Substanz mit Wasser ausgezogen und behufs Erleichterung der Filtration Alaun und Kupferoxydhydrat (*diese Berichte* XIII, 1821) hinzugefügt. Herter.

Ueber die Erkennung des Harnstoffs in einer wässrigen Lösung von C. L. Bloxam (*Chem. news* 47, 285). Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so wird sie mit Chlorammonium, sonst mit Salzsäure versetzt, eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt, als dicke, weisse Dämpfe entweichen: danach löst man das Hinterbliebene in 1—2 Tropfen Ammoniak, fügt Chlorbaryum hinzu und erhält, wenn Harnstoff zugegen gewesen war, beim Reiben mit einem Glasstab eine

krystallinische Fällung von Baryumcyanurat; nimmt man Kupfersulfat statt des Chlorbaryums, so scheiden sich nach einigen Minuten schön rothviolette Krystalle, anscheinend Cuprammoniumcyanurat, aus.

Gabriel.

Ueber Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide von K. F. Mandelin (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 361—367, 377—386). Verfasser setzt die ausführliche Besprechung des Verhaltens der früher (*diese Berichte* XVI, 1887) genannten Alkaloide fort, empfiehlt das Reagens bestens zum Nachweis des Strychnins und erwähnt endlich, dass das Reagens (durch Verreiben von weissem Ammoniummetavanadat mit Schwefelsäure hergestellt) sehr befriedigend haltbar ist, jedoch mit Colchicin und Colchicein nur frisch bereitet die genannte Reaktion prägnant hervorruft. Die in der früheren Mittheilung beschriebenen Reaktionen wurden mit einer Lösung von 1 Theil Vanadat auf 200 Theile Schwefelsäuremonohydrat angestellt; nimmt man eben so viel Bihydrat, so beobachtet man theils dieselben, theils anderweitige, theils keine Reaktionen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

E. Solvay in Brüssel. Neuerungen in der Soda- und Kalifabrikation. (D. P. 23190 vom 7. April 1882.) Das nach dem Ammoniakverfahren erhaltene Bicarbonat macht wegen seiner Neigung, in einen weichen breiigen Zustand überzugehen, und wegen seines geringen Wärmeleitungsvermögens der Calcination desselben viel Schwierigkeit. Die erstere Eigenschaft wird bekanntlich durch Zusatz von calcinirter Soda corrigirt¹⁾. Zur Hebung des zweiten Uebelstandes hat Solvay einen Apparat construirt, in welchem das zu calcinirende Material durch rotirende Schlagarme in Staub zertheilt und umhergeschleudert wird, während die Wände desselben durch eine Feuerung oder durch hoch gespannten Dampf erhitzt werden. Auf diese Weise findet eine fortwährende Erneuerung der Berührung zwischen Bicarbonat und erhitzten Wänden statt, und auch die fortwährend bewegten Gase im Innern des Cylinders übertragen die Wärme. Die entweichenden Gase und Dämpfe treten in eine Kammer, wo mitge-

¹⁾ Vgl. Solvay's D. P. 1631, diese Berichte 1881, S. 2713.

rissener Staub sich absetzen kann, und werden dann wieder in den Zersetzungsapparat zurückgeführt oder anderweitig verwendet.

H. Herberts in Barmen. Fabrikation von Aetznatron und Aetzkali. (Engl. P. 3577 vom 27. Juli 1882.) In einem Behälter wird Soda oder Potasche gelöst und mit Kalk versetzt. Dann wird die Masse durch eine Röhre, welche etwas über dem Boden des Behälters hervorragt um grössere Kalksteinstücken zurückzuhalten, in einen darunter liegenden horizontalen Kessel abgelassen. Hier geht die Causticirung vor sich, indem Dampf unter Druck eingelassen und ein Rührwerk in Bewegung gesetzt wird. Die Flüssigkeit wird dann in einen Filtrirapparat gedrückt, wo sie ein Filter aus Stahldrahtnetz und Kalkstein zu passiren hat.

B. Schmalz und C. A. Löwig in Schönebeck a./E. Darstellung von eisenfreiem Glaubersalz. (D. P. 23378 vom 9. Juni 1883.) Krystallisirtes Glaubersalz wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei unter Temperaturerniedrigung um 24° ein Theil Glaubersalz in Lösung geht und ein Theil Kochsalz sich abscheidet. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird zu einer 20° B starken und mit Kochsalz gesättigten siedenden Lösung von Kieserit gesetzt. Die heisse Lauge wird über eine Schicht gemahlenes Steinsalz filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt allmählich ein Theil Glaubersalz ganz eisenfrei heraus. Den Rest erhält man in wasserfreier Form durch Eindampfen der Mutterlauge. Da letzteres Salz aber durch Kochsalz verunreinigt ist, so dient es zur Sättigung der Kieseritlösung. Beim Erkalten der Lauge, aus welcher alles Glaubersalz ausgeschieden ist, krystallisirt Bittersalz aus, welches ebenfalls der Kieseritlösung zugesetzt wird.

F. Muck in Bochum. Gewinnung von Baryum- und Strontiumverbindungen. (D. P. 23372 vom 10. November 1882.) Die Lösung, welche die Chloride des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Natriums enthält, wird nach dem Eindampfen und Aussoggen des meisten Natriumchlorids mit heisser gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Hierbei geht nicht Chlornatrium in Lösung, sondern die übrigen Chloride. Nach genügender Anreicherung der Soole krystallisiren beim Erkalten Baryum- und Strontiumchlorid heraus. Von diesen wird eine kalt gesättigte Lösung bereitet, aus welcher durch das doppelte Volumen Salzsäure von 1.1 Volum Gewicht das Baryumchlorid vollständig ausgefällt wird, während das Strontiumchlorid in Lösung bleibt. Man kann auch zunächst Chlorbaryum aus der Lösung durch Krystallisation gewinnen, die Mutterlange eindampfen und Chlornatrium aussoggen, dann beim Erkalten Chlorbaryum auskrystallisiren lassen, die Mutterlauge wiederum eindampfen und aussoggen, mit Salzsäure Chlorbaryum fällen, die Salzsäure abdestilliren

und das neben Chlornatrium noch gelöste Chlorstrontium durch Chilisalpeter in Strontiumnitrat umwandeln und dieses gewinnen.

C. F. Claus in London. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff. (Engl. P. 3608 vom 29. Juli 1882.) Wenn das Eisenhydroxyd, welches zur Absorption von Schwefelwasserstoff aus beliebiger Quelle dient, kein Gas mehr zu zersetzen vermag, so wird der Schwefel abgetrieben, und das entstandene Eisenoxyd kann nicht mehr Schwefelwasserstoff absorbieren und muss durch frisches Eisenhydroxyd ersetzt werden. Nach dieser Erfindung kann es aber weiter gebraucht werden, wenn der Apparat, in welchem dasselbe auf Schwefelwasserstoff einwirkt, auf einer Temperatur von 100 bis 105° gehalten wird. Wenn der Schwefelwasserstoff wenig verdünnt ist, so wird diese Temperatur zweckmässig dadurch innegehalten, dass dem Gase, bevor es über das zu Anfang auf 110° erhitzte Eisenoxyd streicht, soviel Luft zugemischt wird, dass nur der Wasserstoff verbrennt. Die Zersetzung geht dann continuirlich fort. Wenn der Schwefelwasserstoff stark verdünnt ist, so ist äussere Wärme erforderlich, die dem Eisenoxyd oder dem Gase oder zweckmässig der erforderlichen Luftmenge ertheilt wird. In beiden Fällen wird der frei gewordene Schwefel von dem Gasstrom mitgeführt und in an die Zersetzungskammer sich anschliessenden Räumen gesammelt.

F. Ch. Kudelski in Tiffanges, Vendée. Darstellung von Sulfiten der Alkalien zum Auslaugen von Holz und Faserstoffen. (D. P. 23586 vom 11. August 1882.) In mit Rührwerk versehenen Behältern wird eine Lösung von Natriumsulfat mit Aetzkalk oder Calciumcarbonat gemischt. Dann wird schweflige Säure eingeleitet. Die Behälter sind so angeordnet, dass in den ersten die Sulfatlösung eintritt und aus dem letzten die Sulfitlösung und der Gyps entnommen wird.

F. C. Glaser in Berlin. Reinigung von durch Eisen verunreinigten Metallsalzlösungen. (D. P. 23375 vom 21. November 1882.) Um Thonerdesulfatlösung von Eisen zu befreien, wird dieselbe nach Abstumpfung der Säure mittelst Thonerdehydrats oder Soda mit Zinnsäure versetzt, welche alles Eisenoxyd niederschlägt. Etwa vorhandenes Eisenoxydul muss vorher höher oxydirt sein. Durch Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure wird die Zinnsäure von dem Eisenoxyd wieder befreit. Statt Zinnsäure will der Erfinder auch Antimonsäure oder Antimonoxyd verwenden.

C. Engler und C. Bader in Karlsruhe. Neuerungen an Apparaten zur Darstellung von Blutlaugensalz. (D. P. 23132 vom 19. Juli 1882.) Das gewöhnliche Verfahren zur Fabrikation von Blutlaugensalz bedingt grosse Verluste dadurch, dass die auf der

flachen Schicht geschmolzener Potasche schwimmenden stickstoffhaltigen Stoffe verbrennen und die entwickelten stickstoffhaltigen Gase nur durch eine dünne Schicht Potasche streichen und deshalb zum grossen Theil unabsorbirt entweichen. Die Erfinder schmelzen nun die Potasche in stehenden Cylindern und drücken mittelst eines Kolbens die stickstoffhaltigen Materialien bis auf den Boden des Cylinders, so dass dem Verbrennen vorgebeugt wird und die Gase eine sehr hohe Schicht geschmolzener Potasche durchstreichen müssen. Die dennoch nicht absorbirten Gase werden durch eine Condensationsvorrichtung geleitet, wo Ammoniak zurückgehalten wird. Die Schmelzcyylinder können anstatt aus Eisen auch aus kieselsäurearmem, feuerfestem Thon oder basischen Steinen hergestellt sein.

Farnham Maxwell Lyte in Folkestone. Darstellung von Bleisuperoxyd. (D. P. 23588 vom 26. October 1882.) Bei der Darstellung von Bleisuperoxyd durch Einwirkung von Chlorkalk auf eine Bleichloridlösung zeigt sich eine grosse Schwierigkeit in der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids. Der Erfinder erhöht dessen Löslichkeit durch Zusatz von $\frac{1}{6}$ Kochsalz.

C. J. L. Leffler in Sheffield. Darstellung von metallischem Wolfram und Wolframlegirungen. (Engl. P. 3522 vom 25. Juli 1882.) Wolframoxyde und Kohle werden schichtenweise in einen Ofen gebracht, der so construirt ist, dass während des Glühens Luft keinen Zutritt in das Innere desselben haben kann.

Eugenio Marchese in Genua. Verfahren zur Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege. (D. P. 24429 vom 2. Mai 1882.) Das Verfahren besteht darin, dass man die fein zertheilten geschwefelten oder gechlorten Erze in Kästen, deren Oberfläche mit Metallklötzen belegt ist, mit einer passenden, die Erze lösenden Flüssigkeit übergiesst. Zwischen den Erzen werden Platten von Blei oder einem anderen leitenden Stoffe angebracht und mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung gesetzt, während der negative durch die Metallklötze gebildet wird. An letzteren scheidet sich sodann das Metall ab, während das Metalloid zum positiven Pole wandert.

Alexander Dick in London. Darstellung von Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Legirungen mit oder ohne Zusatz von Blei, welche bestimmte Mengen von Eisen oder Mangan enthalten. (D. P. 22620 vom 2. November 1882.) Zur Herstellung von Kupfer-Zink- und Kupfer-Zink-Zinn-Legirungen, welche bestimmte Quantitäten Eisen enthalten, besteht das Verfahren darin, dass das Eisen im geschmolzenen Zink aufgelöst und diese Lösung dann dem Kupfer oder dem Kupfer und Zinn zugesetzt wird. — Um die in diesen Legirungen enthaltenen Oxyde zu reduciren, wird das im Handel

vorkommende Mangankupfer benutzt. — Man löst das Eisen im Kupfer auf, indem man eine abgewogene Quantität Schmiedeeisen in einer abgewogenen Quantität geschmolzenen Kupfers längere Zeit stark erhitzt, und berechnet dann aus dem Gewichtsverlust des Eisens den Gehalt von Eisen in dem Kupfer und führt dann dieses eisenhaltige Kupfer mit mehr oder weniger reinem Kupfer in die Legirung ein.

R. Drescher in Chemnitz giebt den Retorten zur Oelgasbereitung einen hufeisenförmigen Querschnitt. (D. P. 21671 vom 17. Oktober 1882.)

Jul. Athenstädt in Bad Essen bei Osnabrück. Darstellung essigsaurer Thonerde-Präparate. (D. P. 23444 vom 10. Juni 1883.) Ein Aluminiumacetat $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2, 2aq.$ wird in amorpher wasserlöslicher Form erhalten durch Fällung so concentrirter Lösungen von Aluminiumsulfat und Natriumacetat, dass eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat entsteht. Man versetzt eine 50procentige Lösung von Aluminiumsulfat mit der berechneten Menge festem Natriumacetat. Beim Stehenlassen geht das amorphe Aluminiumacetat in die krystallinische unlösliche Modifikation über. Durch Zumischen von 10 pCt. Calciumhydroxyd zu dem amorphen Rohprodukt erhält man trockenes, in Wasser lösliches Calcium-Aluminiumacetat.

Otto Licht in Sudenburg. Aufbewahrung von Rübensäften durch Anwendung von Eisenchlorid. (D. P. 22783 vom 19. Juli¹⁾ 1882.) Statt des früher angegebenen Chlorbaryums und Chlorammoniums soll jetzt Eisenchlorid angewendet werden, um die organischsauren Alkalien des Rübensaftes in nicht melassebildende Alkalichloride überzuführen und die organischen Säuren in unlöslicher Form abzuscheiden.

H. Tauchert in Berlin. Darstellung von Pyrogallussäure. (D. P. 23347 vom 29. August 1882.) Die Gerbsäuren bilden beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Phlobaphen. Dasselbe wird mit Salpeter in concentrirter alkalischer Lösung in verschlossenen Gefässen auf 130—160° erhitzt. Dabei geht es durch Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabspaltung in Pyrogallussäure über. Nach Beendigung der Reaktion wird Kaliummanganat zugesetzt und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Auf Zusatz von noch mehr Salzsäure soll, wie der Erfinder angiebt, das Kaliummanganat in Kaliumpermanganat übergehen, welches alsbald die bei der Reaktion entstandenen Nitrite wieder in Nitrate überführt. Beim Concentriren scheiden sich Kaliumchlorid und Natriumnitrat aus, Manganchlorür wird als Sulfid gefällt (?), und durch Eindampfen des Filtrats wird Pyrogallussäure in weisser, krystallinischer Form erhalten.

¹⁾ Vgl. O. Licht, D. P. 20868, diese Berichte S. 818.

Berichtigungen:

Jahrgang XVI, No. 3, S. 345, Z. 1 v. o. lies: »T. H. Norton« statt »C. H. Norton«.

» » » 3, » 345, » 21 v. u. lies: »Alkohols« statt »Ammoniaks«.

» » » 7, » 1095, » 2 u. 14 v. o. lies: »Keiser« statt »Reiser«.

» » » 12, » 1716, » 5 v. o. lies: »ohne« statt »unter«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. October 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 8. October 1883.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Gustav Adt,	} München;
Theodor Beuckieser,	
Sigismund Schmitz, Wiesbaden;	
William James Sell, Cambridge [England];	
F. Tegetmeier,	} Freiburg i./Br.;
A. C. Ponder,	
E. Tölle,	
A. Anesorg,	
H. Burchert,	
P. Stegelitz,	
O. Voltz,	
H. Howitz,	
Edwin Ackermann, Genève;	
Rudolph Haarmann, Berlin.	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Th. Pfeiffer, Assistent der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Göttingen (durch W. Henneberg und B. Tollens);
Alfred Bertschinger, Chemiker, Zürich (durch H. Wolff und A. Weber);
Emil Schilling, Apotheker, Assistent des Univers.-Laborat. in Halle a./S. (durch E. Schmidt und G. Baumert);
Max König, Aarau (Schweiz) (durch A. Landolt und F. von Dechend);
Ulrich Fuchs, Oerlikon-Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);

Saly Culp, cand. chem., Barmen, Unterdörner Str. 143 (durch O. Krüger und M. Thümmel);
 Hugo Schoellkopf, Wiesbaden, chem. Laborat. (durch R. Fresenius und H. Fresenius);
 Alfred Wohl, Halle a./S., Univ.-Laborat. (durch G. Baumert und E. Schmidt);
 Frederick Wm., Streatfield, Technical College, Finsbury, London, E. C. (durch H. Wichelhaus und F. v. Dechend);
 S. Y. Schiller, Chemiker der Bay State Sugar Refinery, Boston, Mass. (durch J. W. Stillmann und A. Pinner);
 Dr. Charles Dreyfuss, Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton near Manchester (durch A. Liebmann und E. von Salis).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band IV. Lfrg. 5.
 365. Flückiger, F. A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 2. Aufl. 3. Lfrg. Berlin 1883.
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 5. Breslau 1883.
 450. Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearb. von A. Michaelis. 5. Aufl. 3. Abthlg. 1. Hälfte. Braunschweig 1883.
 899. Guareschi, J. Ricerche sui derivati della naftalina. Torino 1883. Sep.-Abdr.
 900. Κρίνος, Α. Γεώργιος. Σχετικά προς την γνωμοδότησιν της φιλοσοφικής σχολής του εθνικού πανεπιστημίου περί αναπληρώσεως της έδρας της φαρμακευτικής χημείας εν έτει 1882. Έν' Αθήναις 1883.
 465. Heiden, Eduard. Denkschrift zur Feier des fünfundzwanzigjährigen Bestehens der agrilkulturchemischen Versuchstation Pommritz 1882. Hannover 1883.
 466. Beilstein, F. Lessons in qualitative chemical analysis. Translated etc. by Charles O. Curtman. Saint Louis Mo. 1883.
 467. »Hütte«, Verein. Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute. Berlin 1883.
 1473. Bielschowski, Oscar. Zur Constitution der Harnstoffe. Inaug.-Diss. (Freiburg). Berlin 1883.
 1474. Brauner, Bohuslav. Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. (II.)
 1475. —. Contributions to the chemistry of cerite metals.
 1476. Ehrlich, Albert. Ueber substituirte Glycocolle in der aromatischen Reihe mit Berücksichtigung der Glycolylharnstoffe. Inaug.-Diss. (Freiburg). Berlin 1883.
 1477. Lidoff, A. und W. Tichomiroff. Le blanchiment électrique. Moscou 1883.
 1478. Ludwig, Robert. Ein Beitrag zur Kenntniss der Oxybenzaldehyde und Cumarsäuren. Inaug.-Diss. Berlin 1883.

1479. Loew, O. Sind Arsenverbindungen Gift für pflanzliches Protoplasma? — Zur Kenntniss des activen Albumins. — Ueber Eiweiss und Pepton. Sep.-Abdr.
1480. Marignac, M. C. Vérification de quelques poids atomiques. I. Bismuth, Manganèse: II. Zinc, Magnésium. Sep.-Abdr.
1481. Müller-Erbach, W. Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren selensauren und chromsauren Salzen. Sep.-Abdr.
1482. Noyes, W. A. On the oxidation of benzene derivatives with potassium ferrieyanide. Sep.-Abdr.
1483. Stockmeier, Hans. Ueber einige Derivate der Zimmtsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). Nürnberg 1883.
1484. Thomas, N. Wiley und Edgar F. Smith. Electrolysis of bismuth solutions.
1485. Winkler, Clemons. Wirkt die in unserem Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohle verändernd auf die Beschaffenheit der Atmosphäre? (Vortrag.)

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

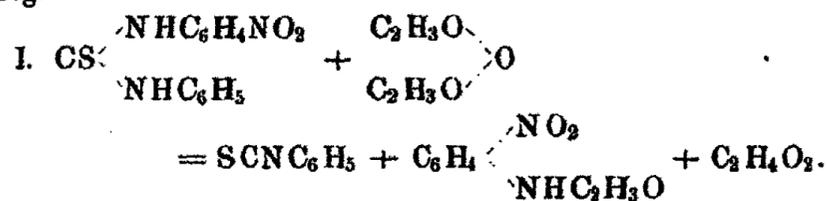
424. H. Steudemann: Ueber *m*-Nitrophenylsenföf.

Zweite Mittheilung.

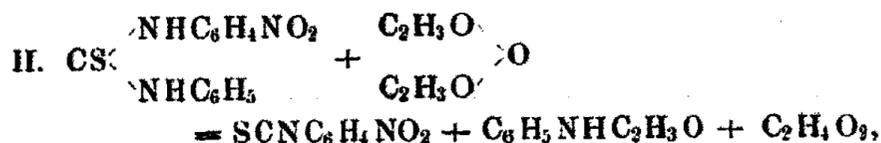
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIX.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit berichtete ich über ein Nitrophenylsenföf, welches erhalten worden war bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *m*-Nitrodiphenylsulfoharnstoff¹⁾. Die Reaktion konnte damals nicht vollständig aufgeklärt werden; es war anzunehmen, dass sie sich bei einfacher Spaltung im Sinne der folgenden beiden Gleichungen vollzog:



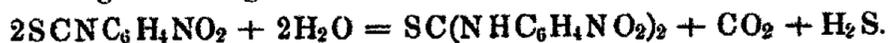
¹⁾ Steudemann, diese Berichte XVI, 548.



schien jedoch in Folge sekundärer Umsetzungen der in erster Phase entstandenen Produkte eine komplexere zu sein.

Versetzt man nämlich die mit Wasser gekochte Essigsäureanhydridlösung des Sulfoharnstoffs so lange mit Soda, bis nur noch ein geringer Ueberschuss von Essigsäure vorhanden ist, und leitet dann Wasserdampf ein, so geht mit diesem zunächst Phenylsenföf über, darauf folgt eine geringe Menge des bald erstarrenden Nitrophenylsenföfes; im Rückstand befindet sich eine schwach essigsaure, gelbgefärbte Flüssigkeit, und ein in dieser unlöslicher gelber schwefel- und stickstoffhaltiger Körper. Während der Destillation ist eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Aus der gelben Lösung erhält man nach dem Erkalten und Eindampfen reichliche Krystallisationen. Die ersten Fraktionen sind rein weiss, zeigen jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie wurden deshalb destillirt: fast die ganze Masse ging zwischen 290 und 295° über, und zeigte dann den Schmelzpunkt des Acetanilids (112—113°), mit welcher Substanz sie auch in Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmte. Die weiteren Krystallfraktionen liessen ohne Schwierigkeit ein Gemenge eines weissen und eines gelben Körpers erkennen. Zur Trennung der beiden wurde die Krystallmasse mit Alkali gekocht, und in die alkalische Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet; es ging Anilin und Nitranilin über, im Rückstand fanden sich weitere Mengen Nitranilin (Schmp. 113°).

Es waren somit die sämtlichen in den obigen Gleichungen genannten Zersetzungsprodukte isolirt. Indessen hatten sich nur Phenylsenföf und Nitranilin in annähernd äquivalenter Menge gebildet; die Ausbeute an Nitrophenylsenföf entsprach keineswegs den erhaltenen Mengen Acetanilid. Nachdem ausserdem beobachtet war, dass einige Gramm Nitrophenylsenföf, unter Schwefelwasserstoffentwicklung bis auf wenige Krystalle in jenen gelben Körper übergingen, als sie zur Reinigung wiederholt im Wasserdampfstrom destillirt wurden, unterlag es keinem Zweifel mehr, dass diese Produkte, welche in erster Linie Veranlassung zur Vermuthung einer komplexeren Reaktion gegeben hatten, einer Umwandlung des Nitrophenylsenföfes ihre Entstehung verdanken mussten. Eine solche konnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



In der That liess sich neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure nachweisen, und das Zersetzungsprodukt zeigte in allen seinen

Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von Losanitsch aus Schwefelkohlenstoff und Nitranilin¹⁾, von mir aus Nitrophenylsenföf und Nitranilin²⁾ erhaltenen *m*-Dinitrodiphenylsulfoharnstoff. Es krystallisirt wie dieses aus Alkohol und Eisessig in feinen gelben Nadeln und schmilzt nur um wenige Grade höher. Trotzdem konnte nur bei einer Darstellung und nur nach wiederholtem Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln eine Substanz erhalten werden, welche zwischen 160 und 161° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$
	I.	II.	
C	49.19	—	49.06 pCt.
H	3.34	—	3.14 »
S	—	10.05	10.06 »

In den meisten Fällen bildete sich ein Körper, welcher etwas höher (zwischen 163—164°) schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche ungefähr zwischen den für Nitrophenylsenföf und Dinitrodiphenylsulfoharnstoff berechneten in der Mitte lagen. Da über ein analoges Verhalten anderer Senföfe gegen Wasserdampf keine Angaben gefunden werden konnten, wurde auch Phenylsenföf längere Zeit mit Wasser bei 100° eingeschlossen. Nach 5 Tagen begann eine Abscheidung von Krystallen, und nach etwa 8 Tagen war nahezu die ganze Menge (2 gr) in eine Krystallmasse verwandelt, welche sich in Alkohol löste und daraus in den für Diphenylsulfoharnstoff charakteristischen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 153° erhalten wurde. Auch hier war Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nachzuweisen, also eine Umbildung im Sinne der Gleichung:



anzunehmen.

Die ähnliche Umbildung des Nitrophenylsenföfs erfolgt zwar bei weitem rascher, liefert jedoch nicht reinen Harnstoff. Zur Isolirung der konstanten Beimengung, welche auch beim Digeriren von völlig reinem Nitrophenylsenföf (Schmp. 60,5°) mit Wasser entsteht, wurde das Reaktionsprodukt mit Aether behandelt, wobei sich es allmählich in zwei Theile schied: der Schmelzpunkt des ätherlöslichen lag bei 161°; der des anderen, in Aether kaum löslichen Theiles stieg bis auf 167—168. In seinen Eigenschaften gleicht auch dieser ausserordentlich dem Dinitrodiphenylsulfoharnstoff; bei der Analyse des von verschiedenen Darstellungen erhaltenen Materials

¹⁾ Losanitsch, diese Berichte XV, 470.

²⁾ Stendemann, diese Berichte XVI, 550.

wurden die folgenden, auf Nitrophenylsenföl nahezu stimmenden Zahlen erhalten:

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	47.11	—	—	—	—	46.67 pCt.
H	2.99	—	—	—	—	2.22 »
N	—	15.65	15.64	15.81	—	15.56 »
S	—	—	—	—	17.68	17.78 »

Es erscheint somit das Umwandlungsprodukt (Schmp. 163—164°) des Nitrophenylsenföls als ein Gemenge von Dinitrodiphenylsulfharnstoff (Schmp. 160—161°) und einem Körper von der Zusammensetzung des Nitrophenylsenföls (Schmp. 167—168°). Da indess die von mir bisher gewonnenen Mengen zu einem genauen Studium nicht genügten, enthalte ich mich vorläufig jeder Vermuthung über seine Constitution, und möchte nur daran erinnern, dass A. W. Hofmann ein ähnliches Umwandlungsprodukt beim Methylsenföl kennen gelehrt hat ¹⁾ *).

Bei der Darstellung des Nitrophenylsenföls sind im Hinblick auf die geschilderte Umsetzung Destillationen im Wasserdampfstrom zu vermeiden. Man reinigt das nach früherer Vorschrift erhaltene Rohsenföl am besten durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig, und erhält es dann in langen, biegsamen, weissen Nadeln.

Es sei ausserdem bemerkt, dass auch der Dinitrodiphenylsulfharnstoff sich durch Essigsäureanhydrid in Nitrophenylsenföl und Nitracetanilid spalten lässt und sich in Folge dessen zur Nitrosenföldarstellung ebenfalls eignet. Der Mononitrodiphenylsulfharnstoff besitzt allerdings den Vorzug der schnelleren Darstellungsweise.

Ueber die Eigenschaften des Nitrophenylsenföles kann ich noch Folgendes hinzufügen. Es schmilzt bei 60.5° und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 275 und 280°; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. In alkoholischer Lösung geht es selbst in der Kälte allmählich in Urethan über. Versuche die Nitrogruppe zu reduciren waren bisher erfolglos: das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Reduktion lässt auf tiefgreifende Zersetzung schliessen. Leitet man Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Senföls ein, so verwandelt es sich glatt in Nitranilin (Schmp. 112°).

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XIII, 1351.

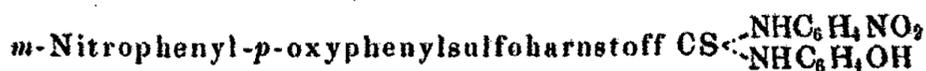
*) Bei anhaltendem Einleiten von Wasserdampf in die bei der Darstellung des Nitrosenföls verbleibende stark essigsaure Mutterlauge erhält man noch andere, bisher nicht untersuchte Umwandlungsprodukte.

Von den Derivaten des Nitrophenylsenföls wurden ausser den früher beschriebenen ¹⁾ noch folgende dargestellt:



Beim Vermischen ätherischer Lösungen von *p*-Toluidin und Nitrophenylsenföls fallen bald kleine, nur schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die bei 173° schmelzen, in Wasser und Benzol kaum, in Aether schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind, und deren Analyse folgende Zahlen gab:

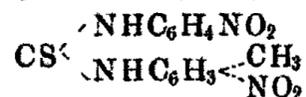
	Gefunden	Berechnet
C	58.53	58.54 pCt.
H	4.63	4.53 "



entsteht, wenn äquivalente Mengen Nitrophenylsenföls und *p*-Amidophenol in alkoholischer Lösung gemischt werden; er krystallisirt in kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 152°, löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, kaum in Aether, nicht in Wasser und Benzol. Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
S	11.09	11.07 pCt.

o-Nitro-*p*-tolyl-*m*-nitrophenylsulfoharnstoff



wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von *o*-Nitro-*p*-toluidin in Alkohol äquivalente Mengen Nitrophenylsenföls giebt. Die Mischung geseht bald zu einem Brei schwach gelb gefärbter Krystalle, die in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel zeigten sie den Schmelzpunkt 188°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	16.72	16.87 pCt.

¹⁾ Stuedemann, diese Berichte XVI, 550.

425. H. Steudemann: Ueber *o*-Nitro-*p*-Tolylsenföle.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXL.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es war ursprünglich beabsichtigt mittelst derselben Reaktion, welche zur Darstellung des *m*-Nitrophenylsenföls geführt hatte, auch die isomeren Nitrophenylsenföle darzustellen. Da aber aus den beiden anderen Nitranilinen weder mit Schwefelkohlenstoff, noch mit Phenylsenföle Sulfoharnstoffe erhalten werden, mussten diese Versuche unterbleiben. Auch von den nächsten Homologen, den Nitrotoluidinen, giebt nur das dem *m*-Nitranilin entsprechende, aus festem Dinitrotoluol erhaltene¹⁾ *o*-Nitro-*p*-Toluidin einen Nitrotolylsulfoharnstoff.



Löst man *o*-Nitro-*p*-Toluidin in Alkohol und vermischt diese Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylsenföle, so beginnt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallabscheidung. Die Krystalle erscheinen häufig zu kugligen Aggregaten vereint, sie sind in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Eisessig. Daraus umkrystallisiert schmelzen sie bei 143°, die geschmolzene Masse wird jedoch bald wieder undurchsichtig, und schmilzt zum zweiten Male bei 167°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.34	58.54 pCt.
H	4.61	4.53 »

Der erhaltene Nitrotolylsulfoharnstoff ist isomer mit dem bei 173° schmelzenden, in vorstehender Mittheilung beschriebenen Nitrophenyl-*p*-Tolylsulfoharnstoff. Er löst sich leicht in Essigsäureanhydrid; kocht man diese Lösung mit wenig Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende breite Nadeln ab, welche aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig umkrystallisiert den Schmp. 56—57° zeigen und bei der Analyse Zahlen gaben, welche mit den für ein Nitrotolylsenföle berechneten nahezu übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.84	49.48 pCt.
H	3.38	3.09 »

Aus der Mutterlauge liessen sich ohne Schwierigkeit Phenylsenföle, Acetanilid und Nitracetoluid erhalten, so dass die Reaktion analog derjenigen des Nitrodiphenylsulfoharnstoffes verläuft.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

o-Nitro-*p*-Tolylsenfö, $\text{SCN} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

ist in allen Eigenschaften dem *m*-Nitrophenylsenfö sehr ähnlich. Es ist wie dieses nur schwierig mit Wasserdämpfen flüchtig, und verwandelt sich dabei unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Dinitrodi-*p*-Tolylsulfoharnstoff vom Schmp. 207° (siehe unten). Eine andere Umwandlung, ähnlich der beim *m*-Nitrophenylsenfö beobachteten, konnte bei diesen, allerdings in viel kleinerem Maasstabe angestellten Versuchen, nicht nachgewiesen werden. Das *o*-Nitro-*p*-Tolylsenfö ist selbst beim Erwärmen fast geruchlos, es löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In alkoholischer Lösung geht es allmählich in Urethan über.

o-Nitro-*p*-Tolyläthylsulfurethan $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

krystallisirt in langen, feinen Nadeln beim Erkalten einer längere Zeit im Sieden erhaltenen äthylalkoholischen Lösung des Senföls. Es ist in Wasser sehr schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich, ebenso in Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren wieder gefällt. Es schmilzt bei 95.5° und eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl:

	Gefunden	Berechnet
N	11.74	11.67 pCt.

o-Nitromono-*p*-Tolylsulfoharnstoff $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHC}_7\text{H}_6\text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$

erhält man beim Lösen des Senföls in alkoholischem Ammoniak. Es scheidet sich beim Wasserzusatz als citronengelbes Krystallpulver ab. Die Krystalle schmelzen bei 176°, sind in Wasser, Aether, Benzol unlöslich, in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
S	14.93	15.16 pCt.

Aus Anilin und Nitrotolylsenfö wurde der als Ausgangsmaterial für die Senföldarstellung benutzte, bei 143° schmelzende *o*-Nitro-*p*-Tolylphenylsulfoharnstoff wiedergewonnen. *m*-Nitrilanilin in alkoholischer Lösung mit dem Senföle zusammengebracht, giebt den bei 188° schmelzenden *o*-Nitro-*p*-Tolyl-*m*-Nitrophenylsulfoharnstoff, welcher auch aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin und *m*-Nitrophenylsenfö erhalten wurde.

o-Nitrodi-*p*-Tolylsulfoharnstoff $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHC}_7\text{H}_6\text{NO}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array}$

wird erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von *p*-Toluidin und Nitrotolylsenfö, er krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen

Nadeln, die bei 169° schmelzen, und deren Analyse zu folgenden Zahlen führte.

	Gefunden	Berechnet
C	59.58	59.80 pCt.
H	5.08	4.98 »

o-Dinitrodi-*p*-Tolylsulfonharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2)_2$

kann erhalten werden aus Nitrotolylsenföls und Nitrotoluidin; er entsteht ferner beim Erhitzen des Nitrotolylsenföls mit Wasser auf 100°, indem sich gleichzeitig Kohlensäure und Schwefelwasserstoff abspalten. Am besten stellt man ihn dar, indem man *o*-Nitro-*p*-Toluidin in Benzol gelöst, mit Schwefelkohlenstoff und wenig Kali mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt. Er schmilzt bei 207°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer, leichter in Eisessig löslich. Durch Essigsäureanhydrid spaltet er sich in *o*-Nitro-*p*-Tolylsenföls und Nitracetoluid, er kann also ebenfalls zur Senfölsdarstellung verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet
N	16.31	16.19 pCt.

426. C. M. Thompson: Ueber Tetramethylammoniumcyanid.

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Gedanken, dass die Einwirkung verseifender Agentien auf Tetramethylammoniumcyanid einiges Licht auf die Constitution der Ammoniumverbindungen werfen würde, habe ich diesen bisher unbekanntes Körper dargestellt.

Das Cyanid wurde durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Blausäure zu einer starken Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd bereitet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade erhielt ich eine bräunliche krystallinische Masse, welche an der Luft schnell Feuchtigkeit anzog. Sie wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Nach Verlauf einiger Tage krystallisirt das Cyanid in Form breiter dünner Prismen aus. Trotz mannigfacher Versuche vermochte ich es indessen auf diesem Wege nicht ganz farblos, oder auch nur in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande zu gewinnen.

Behandelt man es in alkalischer Lösung mit Ferro- und Ferrisalzen, so bildet sich nach Ansäuern ein starker Niederschlag von Berlinerblau. Selbst durch die schwächsten Säuren wird aus der Substanz Blausäure

abgespalten. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich bei 225—227° ohne zu schmelzen oder einen bemerkbaren Rückstand zu hinterlassen. Etwas grössere Krystalle decrepitiren heftig, bevor sie sich verflüchtigen. Die durch Erhitzen gebildeten Dämpfe rauchen mit Salzsäuredampf, besitzen stark alkalische Reaktion und riechen nach Trimethylamin und Carbylaminen. In dem oberen Theil der Röhre verdichtet sich eine Flüssigkeit.

Selbst in der Kälte ist das Cyanid in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus der alkoholischen Lösung wird es in Form von feinen Nadeln durch einen grossen Ueberschuss von Aether niedergeschlagen. Enthält der Aether oder der Alkohol indessen Wasser, so besteht der Niederschlag aus Tropfen, welche nicht fest werden.

Man kann das Cyanid auch durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Doppelverbindung von Cyansilber und Tetramethylammoniumcyanid bereiten, welche später beschrieben werden wird. Doch ist es schwierig alles Silber auszufällen ohne zu gleicher Zeit das Cyanid zu zersetzen. Wird zu wenig Schwefelwasserstoff angewendet, so besitzt die Flüssigkeit nach dem Filtriren eine tief braunschwarze Farbe und enthält Silber. Nimmt man aber zu viel, so enthält die Lösung ein lösliches Sulfid, offenbar Tetramethylammoniumsulfid, wie die Nitroprussidreaktion zeigt. Durch sorgfältiges Arbeiten bei Siedetemperatur vermochte ich gleichwohl eine Lösung zu erhalten, welche frei von dem Sulfid war und nur eine ganz minimale Menge Silber enthielt. Die so bereitete Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Zum Filtrat wurde Aether hinzugefügt, welcher daraus feine Nadeln niederschlug. Die Mutterlauge liess beim Stehen über Schwefelsäure breite prismatische Krystalle zurück, genau so wie sie nach der vorerwähnten Methode erhalten worden waren. Beide Substanzen, welche nach dem Pressen und Trocknen farblos waren, zeigten in jeder Hinsicht dasselbe Verhalten wie das Cyanid, welches durch die Einwirkung von Blausäure auf Tetramethylammoniumhydroxyd erhalten worden war.

Die durch Fällung mit Silbernitrat ausgeführten Cyanbestimmungen gaben viel zu niedrige Zahlen. Entweder waren also die Proben nicht ganz trocken, oder, was wahrscheinlicher war, es zersetzt sich der Körper während der Verarbeitung, vermuthlich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft.

Da ich das reine Cyanid nicht zu erhalten vermochte, unterwarf ich die durch Einwirkung eines Blausäureüberschusses auf Tetramethylammoniumhydroxyd gewonnene Lösung direkt der Verseifung, nachdem aus ihr der grösste Theil der freien Blausäure durch schwaches Verdampfen entfernt war. Die Flüssigkeit wurde mit einem grossen

Ueberschuss von Kaliumhydroxyd in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche gekocht. Die übergelassenen flüchtigen Basen wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Diese Lösung in Salzsäure hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne ein weisses krystallinisches Salz, welches in wässriger Lösung mit Platinchlorid in zwei Fraktionen gefällt wurde. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$
Fraktion I.	Pt	43.86	43.85 pCt.
„ II.	Pt	43.88	— „

Die Mutterlauge von diesen beiden Fraktionen wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt. Hierbei blieb eine gewisse Menge eines Doppelsalzes zurück, welche indessen zu einer Analyse nicht ausreichte. Es war mithin als einzige flüchtige Base Ammoniak gebildet worden.

Die alkalische, durch Verseifung erhaltene Flüssigkeit wurde nun stark mit Schwefelsäure angesäuert und das Ganze destillirt unter zeitweisem Erneuern des Wassers, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz zeigte alle Reaktionen eines ameisensauren Salzes, indem es Silbernitrat und Quecksilberchlorid reducirte.

Das Salz wurde deshalb eine Zeit lang mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche im Sieden erhalten. Nach dem Wiederabdestilliren, Neutralisiren des Destillats mit Barytwasser, Niederschlagen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats zur Trockne hatte sich nur eine minimale Menge einer festen Materie gebildet, welche allem Anscheine nach aus Baryumcarbonat bestand.

Demzufolge hatte sich durch die Verseifung keine Essigsäure gebildet.

Die Flüssigkeit, von welcher die flüchtigen Säuren abdestillirt worden waren, neutralisirte ich mit Natriumcarbonat und fügte darauf Alkohol hinzu. Dies brachte einen Niederschlag von Kalium- und Natriumsulfat hervor. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben blieb eine Menge eines bräunlichen Salzes zurück, welches durch Hinzufügen von Baryumchlorid und Entfärben mit Thierkohle in das Chlorid verwandelt wurde. Aus diesem wurde mit Hilfe von Platinchlorid und absolutem Alkohol das Platindoppelsalz hergestellt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab.

	Gefunden	Berechnet für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{PtCl}_6$
Pt	34.61	35.01 pCt.

Durch Erhitzen des Platinsalzes trat starker Geruch nach Trimethylamin auf.

Tetramethylammoniumcyanid verhält sich also beim Verseifen genau wie Kaliumcyanid. Es bilden sich Ameisensäure und Ammoniak zusammen mit einer Tetramethylammoniumverbindung. Schwer ist dies zu erklären, wenn das Cyanid als molekulare Verbindung aufgefasst wird.

Doppelsalz von Silbercyanid mit Tetramethylammoniumcyanid.

Fügt man Silbercyanid zu einer warmen Lösung von Tetramethylammoniumjodid, so bildet sich Jodsilber neben einem Doppelcyanid von Silber und Tetramethylammonium. Die Einwirkung ist als beendet zu betrachten, sobald eine neue Menge von Silbercyanid in Berührung mit der Flüssigkeit nicht mehr gelb wird. Die Ausbeute ist eine quantitative. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde in heissem, absolutem Alkohol aufgelöst und heiss abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelcyanid in Form von langen, sehr feinen, farblosen Prismen aus, welche von der einen Gefässwand bis zur anderen reichen. (Fraktion I.) Die Mutterlauge wurde darauf in zwei Fraktionen durch Aether niedergeschlagen. Fraktion II. und III. bildeten feine Nadeln. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Ber. für $N(CH_2)_4CNAgCN$
Fraktion I.	Ag	46.20	—
» II.	Ag	46.25	—
» III.	Ag	46.18	46.13

Eine durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführte Cyanbestimmung lieferte:

	Gefunden	Berechnet
CN	22.16	22.22 pCt.

Der Körper zerfliesst etwas an der Luft und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Er ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Aether, Benzol oder Ligroin in feinen Nadeln gefällt, aber nicht durch Chloroform. Bisweilen nimmt die Fällung die Form von Tropfen an, welche indessen bald krystallinisch erstarren.

Säuren zersetzen die Verbindung unter Ausscheidung von Silbercyanid und Entbindung von Blausäure.

Sie schmilzt bei 211—212° C. (uncorrigirt), wie es scheint ohne bedeutende Zersetzung. Bei weiterem Erhitzen stösst sie stark alkalische Dämpfe aus, welche den intensiven Geruch der Carbylamine

und von Trimethylamin besitzen. In dem kälteren Theile der Röhre verdichtet sich eine Flüssigkeit.

Das Doppelcyanid bildet sich auch, wenn man Blausäure im Ueberschuss zu einer Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd hinzufügt und die Flüssigkeit mit Silbercyanid schüttelt. Man lässt sie einige Zeit stehen, verdampft mit dem Ueberschuss von Silbercyanid, zieht mit heissem Alkohol aus und filtrirt. Beim Erkalten lässt die alkoholische Lösung das Doppelcyanid in Form langer, feiner Prismen fallen, welche den zuvor beschriebenen völlig gleichen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
Ag	46.40	46.15 pCt.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen zeigten in jeder Hinsicht dasselbe Verhalten. Zwei mit demselben Thermometer ausgeführte Schmelzpunktsbestimmungen lieferten 211—212° C.

Um die Destillationsprodukte des Doppelcyanids zu studiren, erhitze ich 17 g desselben in einer Hartglasretorte. Die sich entwickelnden Gase wurden zuerst in eine kühl gehaltene Vorlage geleitet, in welcher sich eine dunkelbraune Flüssigkeit ansammelte und darauf durch verdünnte Salzsäure. Die braune Flüssigkeit besass den unerträglichen Geruch der Carbylamine, roch auch nach Trimethylamin und reagirte stark alkalisch. Zum zweiten Male destillirt, ging sie zwischen 50 und 90° C. über. Sie besass allem Anscheine nach keine grosse Neigung zu einem constanten Siedepunkt und ihre Menge war zu gering, um eine systematische fraktionirte Destillation zuzulassen, deshalb wurde sie etwa 4 Stunden auf 150° mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasser und einer geringen Menge von Schwefelsäure destillirt, bis keine flüchtigen Säuren mehr übergingen. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und das Destillat zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz zeigte alle Reaktionen eines ameisensauren Salzes. Mit Silbernitrat gab es einen sich beim Erwärmen stark schwärzenden Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid gab es eine Fällung, welche sich beim Erwärmen noch bedeutend vermehrte.

Die Gesamtmenge desselben wurde deshalb längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat im Sieden gehalten, wobei starke Kohlensäureentwickelung stattfand. Die Flüssigkeit wurde destillirt und die flüchtigen Säuren wieder in Barytsalze übergeführt. Die gesättigte Baryumsalzlösung wurde dann mit Silbernitrat gefällt und die Fällung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für Silberacetat
Ag	64.65	64.67 pCt.

Die nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren verbleibende Verseifungsflüssigkeit wurde stark alkalisch gemacht und von Neuem destillirt, wobei die sich entwickelnden Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurden. Die so erhaltene Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Ein Theil blieb ungelöst und wurde aus Wasser unkrystallisirt. Seine Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für NH_4Cl
Cl	66.38	66.35 pCt.

Die Bildung von Ammoniak und Essigsäure bei der Verseifung zeigt, dass das ursprüngliche Destillat Acetonitril enthielt, welches sich durch Umlagerung des Carbylamins bei der zur Destillation erforderlichen hohen Temperatur gebildet haben möchte.

Die alkoholische Lösung der Hydrochloride der durch die Verseifung entstandenen Basen wurden nunmehr mit ungefähr dem gleichen Volum Aether gemischt und einige Zeit stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat in zwei Fraktionen mit Platinchlorid gefällt und die Fällungen sorgfältig mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Berechnet für Trimethylammoniumplatinchlorid
Fraktion I.	Pt	37.22	— pCt.
» II.	Pt	38.73	36.87 »

Die Substanz besteht demnach hauptsächlich aus Trimethylammoniumplatinchlorid, welchem das Platinsalz einer anderen Base beigemischt ist, vermuthlich von Monomethylamin.

Die Salzmenge, welche mit Aether gefällt war, wurde von Neuem in absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung nach Abfiltriren einer Spur von Ammoniumchlorid in drei Fraktionen mit Platinchlorid gefällt. Die Niederschläge wurden mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

		Gefunden
Fraktion I.	Pt	44.01 pCt.
» II.	Pt	42.24 »
» III.	Pt	39.54 »

Die erste Fraktion besteht nahezu aus reinem Platinsalmiak, welcher 43.85 pCt. Platin verlangt. Die anderen Fraktionen sind wahrscheinlich Gemische von Platinchloridverbindungen von Ammoniak, Trimethylamin und Monomethylamin.

Das übrige Platinsalz wurde in das einfache Chlorid verwandelt und dieses mit Chloroform und alkoholischem Kali erhitzt. Ich dachte hierbei den Isonitrilgeruch wahrzunehmen, doch vermochte ich denselben nicht sicher zu erkennen. Die angewandte Platinsalzmenge war sehr gering und bestand hauptsächlich aus Trimethylaminsalz.

Wenn auch die Gegenwart von Monomethylamin unter den Verseifungsbasen nicht völlig bewiesen war, so liess doch der intensive Geruch des ursprünglichen Destillats und die Bildung von Ameisensäure bei der Verseifung keinen Zweifel bezüglich der Anwesenheit von Isonitril im Destillat aufkommen.

Die Lösung der ursprünglich bei der Destillation des Doppelcyanids in Salzsäure aufgefangenen Basen roch schwach nach Isonitril. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. In der so erhaltenen Flüssigkeit erzeugte Platinchlorid selbst bei Zugabe von Alkohol keinen Niederschlag. Sie wurde nunmehr zur Trockne verdampft und der Rückstand sorgfältig mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Zurück blieb hierbei eine krystallinische Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Gefunden	Berechnet für Trimethylammonium- platinchlorid
Pt 37.26	36.87 pCt.

Das Doppelsalz von Silber und Tetramethylammonium zersetzt sich demnach beim Erhitzen derart, dass Silbercyanid zurückbleibt, während ein Gemisch von Trimethylamin, Carbylamin und Acetonitril übergeht. Auch entsteht eine Spur von Blausäure, welche einer sekundären Reaktion zuzuschreiben ist.

Zweifellos zersetzt sich das einfache Cyanid beim Erhitzen in ähnlicher Art, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass die Mengenverhältnisse zwischen Carbylamin und Acetonitril andere sein werden.

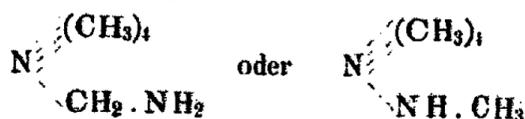
Um zu sehen, ob man das Cyanid durch direkte Vereinigung von Trimethylamin und Acetonitril erhalten könnte, wurde das Gemisch beider Substanzen in alkoholischer Lösung 7 Stunden auf 150° C. erhitzt; in einem Falle unter Hinzufügung von Silbercyanid. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der filtrirten, alkoholischen Lösungen hinterblieb kein Rückstand, ein Zeichen, dass die Vereinigung nicht stattgefunden hatte.

Vielleicht konnte bei Anwendung von Carbylamin an Stelle von Acetonitril ein besseres Resultat erhalten werden, und wurde deshalb ein Theil des Destillates vom Doppelcyanid mit Trimethylamin in alkoholischer Lösung und Silbercyanid auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde darauf mit heissem, absolutem Alkohol behandelt, abfiltrirt und das Filtrat nach dem Aufkochen mit Thierkohle zur Trockne verdampft. Die Behandlung mit Thierkohle wurde wiederholt und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, welcher aber keine deutliche krystallinische Struktur besass. Nach dem Abpressen und Trocknen konnte darin die Anwesenheit von Silber und der Cyangruppen constatirt werden. Beim Erhitzen zeigte derselbe keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei stärkerem Erhitzen trat der Geruch des Trimethylamins auf, der des

Carbylamins war zweifelhaft. Gegen Ende schien, dem Geruche nach zu urtheilen, Acetamid zu entstehen.

Ob diese Körper von Tetramethylammoniumcyanid herrühren oder nicht, bin ich nicht im Stande anzugeben. Die erhaltene Menge war sehr gering und die Substanz sehr unrein. Es fehlte mir auch an Zeit, das Experiment mit reinem Carbylamin und Trimethylamin zu wiederholen.

Wenn das Tetramethylammoniumcyanid durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ebenso reducirt werden konnte wie Acetonitril zu Aethylamin, so durfte man die Entstehung einer neuen Base erwarten, welcher die Formel



zukäme.

Da die Benutzung saurer, reducirender Agentien ausgeschlossen war, weil das Cyanid sich mit Leichtigkeit damit zersetzt, so versuchte ich die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung des Doppelcyanids von Silber und Tetramethylammonium nach dem Versetzen mit Natriumhydroxyd bis zu stark alkalischer Reaktion. In erster Linie wirkt das Zink derartig ein, dass Silber niedergeschlagen wird, wobei wahrscheinlich ein Doppelsalz von Zink und Tetramethylammonium entsteht. Sobald alles Silber gefällt war, beginnt eine regelmässige Wasserstoffentwicklung, welche 24 Stunden unter zeitweisem Erwärmen unterhalten wurde.

Da die Flüssigkeit nach der Filtration an Aether nichts abgab, wurde das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrirte Lösung mit Salzsäure neutralisirt, wobei Entwicklung von Blausäure stattfand. Der bei dem nun folgenden Eindampfen verbleibende Rückstand wurde mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Ein Theil der so erhaltenen Flüssigkeit wurde mit Platinchlorid versetzt und die Fällung mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{PtCl}_6$
Pt	34.98	35.01 pCt.

Ein anderer Theil der alkoholischen Lösung wurde durch eine Lösung von Kaliumjodid gefällt, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Er zeigte dann alle Eigenschaften von Tetramethylammoniumjodid.

So weit man hiernach urtheilen kann, bleibt das Cyanid unter diesen Umständen bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs völlig unberührt.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

427. Jos. Strasburger: Ueber einige Abkömmlinge des Phenanthrenchinons.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hatten R. Anschütz und G. Schultz¹⁾ ein durch Nitriren von Phenanthrenchinon erhaltenes Mononitrophenanthrenchinon beschrieben.

Veranlasst durch Hrn. Dr. Anschütz unternahm ich es, die Stellung, die die Nitrogruppe in dieser Verbindung einnimmt, zu bestimmen. Zwei Wege schienen sich zur Lösung dieser Frage darzubieten: erstens Ueberführung des Mononitrochinons in das bekannte Dinitrochinon, zweitens Zurückführung auf eins der drei Amidodiphenyle. Von diesen beiden Wegen bin ich bis jetzt nur auf dem ersten zu dem gewünschten Ziel gelangt, wobei sich ergab, dass das Mononitrochinon von Anschütz und Schultz die Nitrogruppe in Parastellung zu der Bindungsstelle der beiden Phenylreste enthält.



wurde den Angaben von Anschütz und Schultz gemäss durch Eintragen von Phenanthrenchinon in ein Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht und etwa viertelstündiges Kochen der Lösung erhalten. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es gelbrothe, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 257°.

Um die zweite Nitrogruppe einzuführen, wurde reines Nitrochinon mit einem Gemenge rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eine Zeit lang gekocht, mit kaltem Wasser ausgefällt, das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt. Es stellte gelbe Blättchen dar, die bei 294° schmolzen. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass das erhaltene Produkt ein Dinitrophenanthrenchinon sei. Da der Schmelzpunkt etwas höher lag, als es für das von Graebe²⁾ dargestellte und von G. Schultz³⁾ näher untersuchte Dinitrophenanthrenchinon (Schmp. 29°) angegeben wird, so stellte ich mir direkt aus Phenanthrenchinon die Dinitroverbindung dar und oxydirte sowohl diese, als auch die aus Mononitrochinon erhaltene zu Dinitrodiphenensäure. Sowohl die beiden

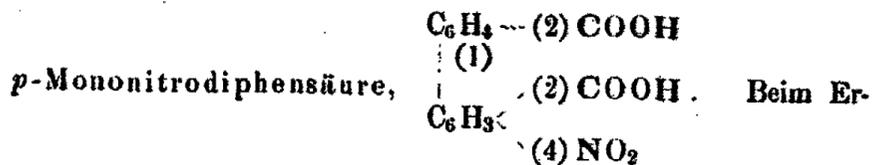
¹⁾ Diese Berichte IX, 1404.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 144.

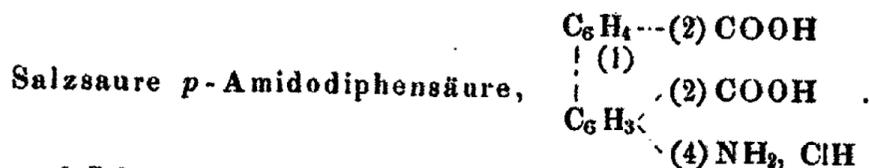
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 108.

Dinitrochinone verschiedenen Ursprungs als auch die Dinitrosäuren stimmten vollständig in Schmelzpunkt und Krystallform überein.

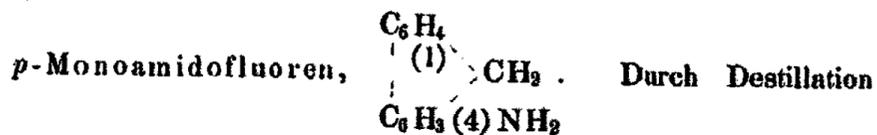
Da für die α -Dinitrodiphenylsäure (Schmp. 253°) durch Zurückführen auf Benzidin von G. Schultz¹⁾ der Beweis geliefert worden, dass beide Nitrogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Phenylreste sich befinden, so kommt der Nitrogruppe in dem Mononitrophenanthrenchinon und den sich von ihm ableitenden Derivaten ebenfalls die Parastellung zur Bindungsstelle zu.



hitzen mit dichromsaurem Kali und Schwefelsäure wandelt sich das Mononitrochinon glatt in Mononitrodiphenylsäure um. Die in kaltem Wasser fast unlösliche Säure wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in schwach gelblich gefärbten, prismatischen, scharf zugespitzten, bei 217° schmelzenden Nadeln erhalten.



Zinn und Salzsäure reducieren die Nitrodiphenylsäure mit Leichtigkeit. Aus der mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösung krystallisiert beim Eindampfen die salzsaure p -Amidodiphenylsäure in weissen, silberglänzenden Blättchen.



des salzsauren Salzes der Amidosäure mit gelöschtem Kalk hoffte ich zu einem bekannten Amidodiphenyl zu gelangen, doch verlief die Reaktion etwas anders als ich erwartete. Das rothgefärbte Destillat löste sich vollständig in heisser, verdünnter Salzsäure, beim Zusatz concentrirter Salzsäure fiel das salzsaure Salz einer Base aus. Die freie Base aus verdünntem Alkohol unkrystallisiert, schied sich in hellgrau bis hellbraun gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 123° ab, die bei der Analyse scharf auf Amidofluoren stimmende Zahlen ergab.

Neben dem Amidofluoren wurde noch das Vorhandensein einer zweiten Base in den alkoholischen Mutterlaugen constatirt, doch gelang es bisher nicht, einen Körper von constantem Schmelzpunkt daraus zu isoliren.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 29.

Die geringe Quantität des bisher erhaltenen Amidofluorens erlaubte es nicht, dasselbe auf Fluoren zurückzuführen, was um so nothwendiger erscheint, da die aus den Formeln für Amidodiphenyl und Amidofluoren sich berechnenden Werthe nur wenig von einander differiren. Es soll fernerhin versucht werden, vom Fluoren ausgehend, das Monoamidderivat darzustellen und mit dem von mir erhaltenen zu vergleichen. Ausser der weiteren Untersuchung der hier kurz beschriebenen Verbindungen soll auch das von R. Anschütz¹⁾ dargestellte Bromnitrophenanthren in den Kreis der Untersuchung gezogen und für dieses die Lösung der Constitutionsfrage angestrebt werden.

Bonn, den 14. August 1883.

428. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Acetyl- und Pseudoacetylpyrrol.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 beschrieb R. Schiff²⁾ eine bei 90° schmelzende, krystallisirte Substanz, welche er aus Pyrrol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten hatte. Er fasste diesen Körper als die Acetylverbindung des Pyrrols auf, in welchem also der Imidwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt wäre. Die Resultate unserer Untersuchungen zeigen dagegen, dass die von R. Schiff erhaltene Substanz nicht die von ihm angegebene Constitution hat, dass vielmehr die Acetylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Wir wollen deshalb diese Verbindung

»Pseudoacetylpyrrol«

nennen, um sie von ihrem Isomeren, dem »wahren Acetylpyrrol« zu unterscheiden. Dieses letztere ist flüssig und bildet sich gleichfalls mit dem ersteren zusammen, wenn auch in geringerer Quantität bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol.

Zur Darstellung und Trennung dieser Substanzen haben wir den folgenden Weg eingeschlagen, welcher zufriedenstellende Ausbeute giebt.

Man erwärmt im Oelbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon während 6 Stunden (es ist nicht vortheilhaft, länger zu erhitzen) 50 g Pyrrol mit 300 g Essigsäureanhydrid und 60 g frisch geschmolzenen Natriumacetats. Der Inhalt des Ballons, welcher aus einer halbfesten, krystallinischen, schwarzen Masse besteht, wird hierauf unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat ist leicht gelb gefärbt und enthält ausser dem über-

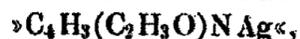
¹⁾ Diese Berichte XI, 1218.

²⁾ Diese Berichte X, 1500.

schlüssig zugesetzten Essigsäureanhydrid unangegriffenes Pyrrol und kleine Quantitäten der acetylierten Produkte. Der krystallinische, dunkel gefärbte Rückstand wird mit Wasser versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt; es geht ein Oel über, schwerer als Wasser, welches wir weiter unten näher beschreiben werden. Wenn bei der Destillation die übergehende Flüssigkeit beim Abkühlen Krystalle abzusetzen beginnt, so unterbricht man die Operation. Die im Ballon zurückbleibende Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und enthält bei genügender Wassermenge das gesammte Pseudoacetylpyrrol gelöst; genügt die Wassermenge nicht, so bleibt ein Theil in Form eines schweren, schwarzen Oeles zurück. In letzterem Fall fügt man siedendes Wasser bis zu vollkommener Auflösung hinzu und kocht einige Zeit mit Thierkohle. Beim Abkühlen setzen sich aus dem Filtrat nach längstens 24 Stunden sehr schöne, einige Centimeter lange Nadeln ab, welche sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigen lassen. Da das Pseudoacetylpyrrol ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen ist, so können die noch erhebliche Mengen Substanz enthaltenden Mutterlaugen nicht durch Eindampfen concentrirt werden, es ist vielmehr nöthig, dieselben durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether zu erschöpfen. Aus 50 g Pyrrol erhält man auf diese Weise 20 g vollkommen reines Pseudoacetylpyrrol; dasselbe schmilzt bei 90° und siedet bei 220° (nicht corrig.) und entspricht nach seinen physikalischen Eigenschaften der von R. Schiff beschriebenen Substanz.

Jedoch zersetzt sich dieselbe nicht, wie Schiff in seiner Abhandlung¹⁾ angiebt, beim Kochen mit Kali in Essigsäure und Pyrrol; sie löst sich aber leichter in Aetzkali als in Wasser. Kocht man die stark concentrirte, alkalische Lösung während einiger Stunden, so erhält man nach dem Erkalten eine feste, weisse Masse, welche vielleicht die Kaliumverbindung ist und welche sich von Neuem beim Verdünnen mit Wasser auflöst; Aether entzieht dieser Lösung unangegriffenes Pseudoacetylpyrrol.

Behandelt man die Lösung des Pseudoacetylpyrrols in siedendem Wasser mit einer concentrirten Silbernitratlösung und einigen Tropfen Ammoniak, so erhält man nach kurzer Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung:



wie die nachfolgenden Analysen zeigen:

I. 0.3804 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.1894 g Ag.

II. 0.3066 g derselben Substanz gaben 0.3760 g CO₂ und 0.0797 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte X, 1502.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3(C_2H_3O)NAg$
	I.	II.	
Ag	49.79	—	50.00 pCt.
C	—	33.44	33.33 »
H	—	2.89	2.78 »

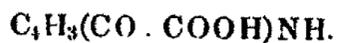
Nach diesem Verhalten der Substanz glauben wir annehmen zu müssen, dass die Acetylgruppe in den Kern der Pyrrolgruppe eingetreten und der Wasserstoff der Imidgruppe noch frei sei.

Von dieser Ansicht geleitet, haben wir das Pseudoacetylpyrrol oxydirt in der Hoffnung, eine Keton säure von der Formel:



oder aber eine Carbopyrrolsäure zu erhalten.

Unsere Annahmen sind von dem Experiment bestätigt worden und die Säure, welche wir in Folgendem beschreiben, hat in der That die Formel:



Der von uns eingeschlagene Weg, diese Verbindung zu erhalten, ist der folgende:

Man löst 5 g Pseudoacetylpyrrol (es ist vorthailhaft, nicht mehr als 5 g auf ein Mal zu oxydiren) in 500 ccm Wasser, indem man wenig Kali hinzufügt und die Flüssigkeit erwärmt, und giesst in die noch warme Lösung nach und nach eine heisse Lösung von 14 g (berechnete Menge 14.5 g) Kaliumpermanganat in einem halben Liter Wasser. Die Oxydation verläuft schnell und nur zum Schluss erwärmt man einige Minuten zum Sieden.

Man filtrirt und dampft das leicht gelb gefärbte Filtrat auf ein kleines Volumen ein, was ohne Furcht vor Zersetzung geschehen kann. Ehe man dazu schreitet, die gebildete Säure mit Aether ausziehen, ist es nothwendig, die kleine Menge Pseudoacetylpyrrol, welche sich der Oxydation entzogen hat, zu entfernen; man schüttelt zu dem Ende das alkalische Filtrat, ehe man es einzuengen beginnt, zwei Mal mit Aether aus, weil sich sonst ein beträchtlicher Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigen würde. — Von 10 g angewendeten Pseudoacetylpyrrols gewinnt man so 2 g zurück.

Die concentrirte, dunkelgelbe Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und häufig mit Aether ausgeschüttelt, da sich der neue Körper nur schwierig der wässrigen Lösung entziehen lässt. Mit 12 bis 14 Ausschüttelungen gelingt es, die Flüssigkeit derartig zu erschöpfen, dass nur Spuren der Substanz zurückbleiben.

Die Destillation des ätherischen Auszuges muss vorsichtig angestellt werden, besonders ist darauf zu achten, nicht bis zur Trockne einzudampfen, da sich das Rohprodukt bei der Temperatur des siedenden Wassers grösstentheils zersetzt.

Man destillirt also den Aether bis zur starken Concentration ab, kocht einige Zeit mit Thierkohle und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Der Rückstand besteht aus krystallinischen Krusten von gelber Farbe, die sich an der Luft bräunen; aus 10 g Pseudoacetylpyrrol werden davon 2 g erhalten. Bei der Oxydation bilden sich nebenbei Essigsäure und Kohlensäure.

Man reinigt die neue Säure durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle. Bei dieser Art des Operirens bildet sich jedoch stets, indem ein Theil der Verbindung im siedenden Benzol schmilzt, ein dunkelgefärbtes Oel, welches sich nur unvollkommen löst.

Bei der Abkühlung erhält man gelblich gefärbte Nadeln, welche unter Zersetzung bei 74—76° schmelzen, dieselben enthalten Krystallisationswasser, welches sie im Vacuum über Schwefelsäure und ebenso über Chlorcalcium im Exsiccator verlieren.

Eine mit zwei Mal aus Benzol umkrystallisirter Substanz ausgeführte Krystallwasserbestimmung, indem die stark zwischen Fliesspapier gepressten Krystallnadeln bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, gab folgende Zahlen, welche auf ein Molekül Krystallwasser hindeuten:

2.7108 g Substanz verloren 0.3118 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₅ NO ₃ + H ₂ O
H ₂ O	11.50	11.46 pCt.

Die wasserfreie Säure ist von intensiv citronengelber Farbe und schmilzt nicht unter siedendem Benzol; es ist daher angemessen, das Rohprodukt vor dem Umkrystallisiren aus Benzol über Schwefelsäure zu trocknen.

Die entwässerte Säure wurde mehrmals umkrystallisirt, indem man sie in siedendem Benzol, in welchem sie nicht sehr leicht löslich ist, auflöst und einige Zeit mit Thierkohle kocht. Bei der Abkühlung erhält man so sehr feine, gelbe Nadeln, welche selbst nach wiederholten Krystallisationen aus Benzol diese Farbe behalten. Sie beginnen sich gegen 113—115° zu zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Mit Wasser in Berührung werden sie augenblicklich weiss.

Die mit über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz ausgeführten Analysen gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.3340 g Substanz gaben 0.6251 g CO₂ und 0.1093 g H₂O.

II. 0.2960 g Substanz gaben 0.5618 g CO₂ und 0.1078 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für C ₆ H ₅ NO ₃
	I.	II.	
C	51.04	51.76	51.80 pCt.
H	3.63	4.05	3.60 »

Die entwässerte Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, beim Erwärmen löst sie sich leicht, indem die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annimmt; die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Beim Erwärmen der Säure mit gelöschtem Kalk erhält man wahrscheinlich Pyrrol, wenigstens bemerkt man seinen charakteristischen Geruch und erhält die Reaktion der Färbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahnens.

Erwärmt man die Säure mit Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt eine charakteristische Reaktion, welche zur Erkennung der neuen Verbindung dienen kann. Es bildet sich nämlich sofort eine Lösung von ganz intensiv carminrother Farbe, welche der Farbe einer Eosinlösung ausserordentlich ähnlich ist. Beim Hinzufügen einer Base nimmt die Flüssigkeit eine gelbgrüne Farbe an, welche beim Ansäuern von Neuem in Roth übergeht.

Behandelt man die wässrige Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbersalpeter, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag des

»Silbersalzes«.

Dasselbe ist auflöslich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Abkühlen in langen, ungefärbten Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse die folgenden Zahlen gaben:

0.3264 g Substanz gaben 0.1431 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3(CO.CO)AgNH$
Ag	43.84	43.90 pCt.

Wir behalten uns das weitere Studium dieser Säure vor, ebenso das derjenigen Verbindungen, welche man aus dem Pyrrol bei der Einwirkung anderer Anhydride erhalten wird.

Das oben erwähnte Oel, welches man bei der Destillation des Produktes der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Pyrrol mit Wasserdämpfen erhält, besteht hauptsächlich aus dem wahren

»Acetylpyrrol«.

Zur Reinigung trennt man das Oel vom Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und unterwirft es der fraktionirten Destillation. Die Flüssigkeit geht bei 160—222° über; der kleine Theil, welcher oberhalb 200° destillirt, erstarrt vollständig und ist nichts anderes als Pseudocetylpyrrol, welches mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig bei der oben beschriebenen Destillation mit übergegangen ist.

Nach lange fortgesetzter Fraktionirung des zwischen 160 und 200° siedenden Theiles gelingt es eine Fraktion zu separiren, welche con-

stant zwischen 176—180° übergeht, der grössere Theil derselben siedet bei 177—178°. Diese Fraktion hat dieselbe Zusammensetzung wie die von R. Schiff entdeckte Verbindung und muss, wie aus Nachfolgendem hervorgehen wird, als die wahre Acetylverbindung des Pyrrols angesehen werden.

0.2647 g Substanz gaben 0.6378 g CO₂ und 0.1661 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₁ N . C ₂ H ₃ O
C	65.71	66.05 pCt.
H	6.97	6.42 »

In grösseren Mengen lässt sich das wahre Acetylpyrrol erhalten, wenn man Acetylchlorid auf die Kaliumverbindung des Pyrrols einwirken lässt.

Das Chloracetyl wirkt heftig unter Verharzung auf Pyrrolkalium ein, man muss es deshalb mit wasserfreiem Aether verdünnen. — Man bringt in einen mit Rückflusskühler versehenen Ballon 250 ccm wasserfreien Aether, in welchem 30 g gepulverten Pyrrolkaliums vertheilt sind, und lässt tropfenweise die berechnete Menge Chloracetyl verdünnt mit 50 ccm Aether hinzufliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst bis zum Sieden derart, dass es nothwendig ist den Kolben von aussen abzukühlen. Nach circa 15 Minuten ist die Reaktion beendet und die Flüssigkeit ebenso wie auch das abgeschiedene Chlorkalium hat eine lebhaft rothe Färbung angenommen. Man destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn mit Wasserdämpfen; es geht hierbei ein schweres Oel über, welches vom Wasser getrennt, mit Chlorecalcium getrocknet der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Bei 130° gehen einige Tropfen Pyrrol über, aber der grösste Theil der Flüssigkeit siedet bei 170—180°. — Aus 30 g Pyrrolkalium erhält man so 12 g dieses Oeles. Nach einer Reihe von Destillationen siedet der grösste Theil bei 177—178°. Die letzten Tropfen, welche im Destillationskölbchen zurückbleiben, erstarren theilweise nach einigen Tagen.

Der Inhalt des Ballons, aus welchem mit Wasserdämpfen das Acetylpyrrol übergetrieben wurde, wird mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und nach dem Abkühlen mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so aus 30 g angewendeten Pyrrolkaliums 1 g unreines Pseudoacetylpyrrol.

Die bei 177—178° siedende Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche man bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol erhält.

0.2182 g Substanz gaben 0.5278 g CO₂ und 0.1288 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₁ N . C ₂ H ₃ O
C	65.97	66.05 pCt.
H	6.56	6.42 »

Das Acetylpyrrol besitzt einen charakteristischen Geruch, durchaus verschieden von demjenigen der Dämpfe des Pseudoacetylpyrrols, es ist fast unlöslich in Wasser, giebt aber mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Es löst sich in einer Silbersalpeterlösung, welche nach einiger Zeit reducirt wird. Sein Dampf röthet einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn; mit Salzsäure behandelt, verharzt es. Es löst sich nicht in wässriger Kalilösung, aber erwärmt man es mit dieser bis zum Kochen, so spaltet es sich leicht in Pyrrol und Essigsäure.

Dieses Verhalten führt zu der Annahme, dass die bei 178° siedende Flüssigkeit das wahre Acetylpyrrol von der Formel $C_4H_4N \cdot C_2H_3O$ sei.

Einwirkung des Broms auf das Pseudoacetylpyrrol.

Robert Schiff beschrieb in der oben citirten Abhandlung ein Additionsprodukt des Pseudoacetylpyrrols mit 2 Atomen Brom, welches er erhalten zu haben glaubte, als er 1 Molekül Brom auf diese Verbindung in eisessigsaurer Lösung einwirken liess; da wir auf diese Weise nur Substitutionsprodukte erhalten konnten, so veröffentlichen wir in Folgendem die Resultate unserer Untersuchungen.

Lässt man Brom, auch in genau stöchiometrischen Verhältnissen, auf Pseudoacetylpyrrol in eisessigsaurer Lösung einwirken, so erhält man stets Gemische verschiedener Körper, deren Trennung sehr schwierig ist. Der Weg, den wir jetzt beschreiben, ist derjenige, welcher uns nach vielen Versuchen als der angemessenste erscheint.

Monobrompseudoacetylpyrrol, (C_6H_5BrNO).

Man löst in der Kälte 10 g ganz reines Pseudoacetylpyrrol in wenig mehr als der nöthigen Menge Eisessig und fügt 14 g Brom in einer kleinen Quantität desselben Lösungsmittels gelöst hinzu. — Die Flüssigkeit erwärmt sich, entwickelt Bromwasserstoffsäure und nimmt, je nach der Concentration, eine mehr oder weniger intensive rothe Färbung an; nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag (A) von weissen Krystallen. Man filtrirt und wäscht wegen der grossen Löslichkeit des Körpers mit möglichst wenig Eisessig. Das Filtrat bezeichnen wir mit B.

Der Niederschlag A wird zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure und Essigsäure im Vacuum über Kalk getrocknet und hierauf in Alkohol gelöst. Die meist noch stark gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen; man erhält einen sehr leichten Niederschlag einer Materie, welche wir vorläufig vernachlässigen, da sie in ausgiebiger Menge in dem oben mit B bezeichneten Filtrat enthalten ist. Die filtrirte wässrige Lösung schüttelt man mit Aether aus und krystallisirt den

aus dem verdampften Aether erhaltenen Rückstand, welcher aus der Monobromverbindung und unangegriffenem Pseudoacetylpyrrol besteht, mehrere Male aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Da die erstere bedeutend weniger als das letztere in kaltem Wasser löslich ist, so gelingt es auf diese Weise leicht, die beiden Körper von einander zu trennen.

Die so erhaltenen Krystalle bestehen aus langen, farblosen, abgeplatteten Nadeln, welche sehr denjenigen des Pseudoacetylpyrrols ähneln und bei 107—108° schmelzen.

0.2261 g Substanz gaben 0.2263 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C_6H_5BrNO
Br	42.55	42.55 pCt.

Das Filtrat B wird in Wasser gegossen, man erhält so einen reichlichen weissen Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt wird. Derselbe enthält neben unangegriffenem Pseudoacetylpyrrol wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dibrompseudoacetylpyrrol, welche zu trennen uns nicht gelungen ist. Es stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weisse Nadeln dar, welche, dem Lichte ausgesetzt, gelb werden und bei 118—120° schmelzen.

Die mit Substanz verschiedener Fraktionen angestellten Analysen gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.2133 g Substanz gaben 0.2608 g AgBr.

II. 0.1415 g » » 0.1756 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C_6H_5BrNO	$C_6H_5Br_2NO$
Br	52.03	52.78	42.55	59.92 pCt.

Dibrompseudoacetylpyrrol, $C_6H_5Br_2NO$.

Man fügt zu einer Lösung des Pseudoacetylpyrrols in Eisessig die in demselben Lösungsmittel gelöste 2 Molekülen entsprechende Menge Brom hinzu. Die resultirende, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, welche Bromwasserstoffdämpfe ausstösst, giesst man in Wasser. Der entstehende weisse Niederschlag wird abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen erhält man weisse Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 145 bis 147° schmelzen. — Ihre Zusammensetzung nähert sich dem Dibrompseudoacetylpyrrol, doch enthalten sie noch, wie die folgende Analyse zeigt, geringe Mengen eines stärker bromirten Körpers, von dem sie zu trennen uns nicht gelungen ist.

0.2463 g Substanz gaben 0.3540 g AgBr.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5Br_2NO$
Br	61.16	59.92 pCt.

Das Dibrompseudoacetylpyrrol erhält man jedoch leicht aus den alkoholischen Mutterlaugen, aus denen die oben analysirten Krystalle erhalten wurden. Man dampft diese Lösungen zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser, in welchem er schwer löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle um. Beim Erkalten erhält man einen aus kleinen weissen Nadeln gebildeten Niederschlag, welche sich, dem Licht ausgesetzt, leicht gelb färben und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei $143 - 144^\circ$ schmelzen.

Sie haben die Zusammensetzung eines Dibrompseudoacetylpyrrols:

- I. 0.1795 g Substanz gaben 0.2535 g AgBr.
 II. 0.3245 g » » 0.3190 g CO_2 und 0.0627 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_5H_5Br_2NO$
	I.	II.	
Br	60.09	—	59.92 pCt.
C	—	26.81	26.97 »
H	—	2.15	1.87 »

Die Mutterlaugen enthalten Spuren unangegriffenen Pseudoacetylpyrrols.

Das Mono- und Dibrompseudoacetylpyrrol lösen sich leicht in wässrigem Kali und werden durch Zusatz einer Säure unverändert wieder gefällt.

Pentabrompseudoacetylpyrrol, $C_5H_2Br_5NO$.

Lässt man auf eine Lösung von Pseudoacetylpyrrol in Eisessig eine 4 Molekülen entsprechende Menge Brom einwirken, so erhält man, nachdem man zur Vervollständigung der Reaktion einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt hat, eine roth gefärbte Flüssigkeit; dieselbe lässt beim Erkalten nach einiger Zeit, sofern man einen Ueberschuss von Eisessig vermieden hat, kleine farblose Nadeln ausfallen, welche von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden. Um sie zu reinigen, krystallisirt man sie einige Male aus siedendem Eisessig, in welchem sie in der Kälte wenig, beim Erhitzen stark löslich sind, um. Sie schmelzen dann bei 200° und haben die Zusammensetzung eines Pentabrompseudoacetylpyrrols.

- I. 0.1178 g Substanz gaben 0.2189 g AgBr.
 II. 0.5796 g » » 0.3075 g CO_2 und 0.0259 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_5H_2Br_5NO$
	I.	II.	
Br	79.07	—	79.36 pCt.
C	—	14.47	14.28 »
H	—	0.50	0.40 »

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die analysirten Krystalle absetzen, enthielt noch weniger bromirte Verbindungen, welche durch Zusatz von Wasser zur essigsauren Lösung gefällt werden konnten.

Selbst bei Anwendung grösserer Mengen Broms gelingt es auf diesem Wege nicht auch das sechste Wasserstoffatom des Pseudoacetylpyrrols zu ersetzen, wahrscheinlich müsste man mit Brom im geschlossenen Rohr erhitzen.

Die Bildung des Pentabrompseudoacetylpyrrols dient zur Bestätigung der Constitution dieses Körpers; was die Vertheilung des Broms in den drei beschriebenen Verbindungen anbelangt, so wird das Brom zunächst den Wasserstoff des Pyrrolkerns und dann erst denjenigen der Acetylgruppe ersetzen; die Formeln würden also wahrscheinlich die folgenden sein:

Monobrompseudoacetylpyrrol: $C_4H_2Br(C_2H_3O).NH$.

Bibrompseudoacetylpyrrol: $C_4HBr_2(C_2H_3O)NH$.

Pentabrompseudoacetylpyrrol: $C_4Br_3(C_2Br_2HO)NH$.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

429. C. Böttinger: Zur Geschichte der Aniluvitoninsäure.

(Eingegangen am 17. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der Aniluvitoninsäure¹⁾ gegen Brom ist so charakteristisch und lässt sich mit so grossem Vortheil zur Abscheidung jener Säure bei ihrer Darstellung nach dem von mir beschriebenen Verfahren verwerthen, dass ich mir erlaube, dasselbe mit einigen Worten zu beschreiben.

Suspendirt man das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure in Chloroform und fügt Brom zu, so zerfliesst ersteres zu einer dunkelrothen, schwer beweglichen Flüssigkeit; Bromwasserstoff wird nicht entbunden. Man giesst das Chloroform von dem Oele ab, wäscht dieses mehrere Male mit frischem Chloroform und behandelt es hernach mit Wasser, wodurch es zu einem rothgelben Pulver zerfällt, welches alsbald Brom aushaucht und bei längerem Liegen an der Luft bromfrei wird. Wird das mit Chloroform gewaschene Oel direkt mit heissem Wasser behandelt, so beobachtet man lebhaftere Entbindung von Bromdämpfen, aber eine nur unvollständige Lösung des gelbrothen Pulvers, welche erst nach dem Zusatz von Bromwasserstoffsäure vervollständigt wird. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen zunächst bromwasserstoffsäure, dann salzsaure Aniluvitoninsäure ab.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 90.

Die Aniluvitoninsäure wird, wenn in Chloroform suspendirt, von Brom in einen gelben Stoff umgewandelt, welcher leicht Brom abspaltet. Wenn das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure eine Stunde hindurch mit Brom im geschlossenen Rohr auf 120° erwärmt wird, so verwandelt es sich grösstentheils in das beschriebene ölige Bromadditionsprodukt, doch erfolgt unter diesen Umständen auch Substitution, wie an der lebhaften Bromwasserstoffentwicklung sichtbar ist, die zu einer bromhaltigen, in Bromwasserstoffsäure unlöslichen Säure führt.

Im Verfolge der eben angedeuteten Reaktion wurden einige Derivate der Aniluvitoninsäure gewonnen.

Bromwasserstoffsäure Aniluvitoninsäure. Dieses Salz wird in zwei Modifikationen erhalten. Beim Stehen der verdünnten Lösung scheidet es sich in prächtig irisirenden, grossen prismatischen, tafelförmigen Krystallen ab, welche zwei Moleküle Wasser binden, während es aus der heissgesättigten Lösung bei raschem Abkühlen in langen Spiessen ausfällt, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser fesseln.

0.2994 g des letzteren Salzes verloren bei 100° 0.0107 g Wasser, entspricht 3.58 pCt. Wasser.

0.1595 g getrocknetes Salz lieferten direkt 0.111 g Bromsilber, entspricht 29.60 pCt. Brom.

0.2356 g des tafelförmigen Salzes lieferten direkt 0.1462 g Bromsilber, entspricht 26.46 pCt. Brom.

0.4819 g desselben Salzes verloren bei 100° 0.0592 g Wasser, entspricht 12.28 pCt. Wasser.

0.2612 g des getrockneten Salzes lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.1825 g Bromsilber, entspricht 29.73 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$, $HBr : Br = 29.85$ pCt.; für $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser 3.25 pCt., für 2 Moleküle Wasser 11.84 pCt.; für $C_{11}H_9NO_2$, $HBr, 2 H_2O : Br = 26.31$ pCt.

Platinsalz. Platinchlorid ruft in der Lösung der bromwasserstoffsäuren Aniluvitoninsäure zunächst keinen Niederschlag hervor, nach einiger Zeit fallen indessen, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, derbe gelbe, anscheinend prismatische, aneinander gereihte Krystalle aus, welche aus heissem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisirt werden können. Beim Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser zersetzt sich das Salz gleichfalls — das jetzt ausfallende Produkt stellt nahezu reines Platinchloriddoppelsalz der salzsauren Aniluvitoninsäure vor, welches 25.13 pCt. Platin enthält.

0.1504 g Substanz verloren bei 100° 0.0071 g Wasser, entspricht 4.7 pCt. Wasser.

0.1427 g getrocknetes Salz lieferten 0.0348 g Platin, entspricht 24.37 pCt. Platin.

Methylchinolin. Wird das innige Gemisch von kalkhydrathaltigem Aetzkalk und bromwasserstoffsaurer Aniluvitoninsäure vorsichtig in einer Verbrennungsröhre erhitzt, so entweicht eine Base, welche reines Methylchinolin ist. Das Platinechloriddoppelsalz dieses Methylchinolins, dem keine Spur Chinolin beigemischt ist, krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in langen Nadeln, welche mit Ausnahme des rötheren Farbentons dem entsprechenden Chinolinsalz gleichen. Das Salz ist wasserfrei, denn 0.1903 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° nur 0.0003 g an Gewicht.

0.19 g getrocknetes Salz lieferten 0.0535 g Platin, entspricht 28.16 pCt. Platin, wie es der Formel $(C_{10}H_9N)_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$ entspricht.

Die Lösung der chlorwasserstoffsauren Aniluvitoninsäure wird von Pikrinsäure nicht gefällt. Erhitzt man das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink, so entsteht ein in Aether mit bräunlichgelber Farbe löslicher Farbstoff basischer Natur. Die Lösung des Chlorhydrats in Methylalkohol reagirt beim Erhitzen mit Jodmethyl; es entsteht ein in kaltem Wasser unlösliches, braunrothes Pulver, welches aus einem Alkoholäthergemisch in cantharidenglänzenden, gelben Krystallen anschießt, bei 164° Zersetzung erleidet, aber erst bei circa 213° schmilzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt der jodhaltige Körper braunviolette Dämpfe, beim Erhitzen mit Natronkalk tritt der Geruch nach Chinolin auf. Ammoniak schwärzt den Körper zunächst und löst ihn hernach auf. Die ammoniakalische Lösung enthält viel Jod und giebt, wenn neutral, mit Kupfersulfat eine weissgrüne Fällung. Der Körper ist zweifelsohne ein am Stickstoff methylirter Abkömmling der Aniluvitoninsäure. Ich habe ihn nicht weiter untersucht. Bemerken will ich noch, dass Jodäthyl nicht so leicht wie Jodmethyl mit dem Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure zu reagiren scheint.

In welcher Beziehung mein Methylchinolin, welches leicht und in reichlicher Menge dargestellt werden kann, zu dem Chinaldin von Döbner und Miller steht, das zu ermitteln überlasse ich den genannten Herren, da es mir hierzu an der Zeit fehlt; bemerken will ich aber, dass sich in der von mir gegebenen Constitutionsformel der Aniluvitoninsäure die Abstammung derselben vom carboxylirten Crotonaldehyd spiegelt.

Worms a./Rh., den 16. August 1883.

430. W. Hemilian: Ueber Diphenylparaxylylmethan und seine Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 23. August; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf meiner Untersuchungen der Homologe und Analoge des Triphenylmethans, welche mich zur Zeit beschäftigen, habe ich eine Reihe von schön krystallisirenden Kohlenwasserstoffen dargestellt und ich erlaube mir hiermit, die bei der Untersuchung von einem derselben, dem Diphenylparaxylylmethan, gewonnenen Resultate kurz mitzutheilen.

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ganz wie bei der Darstellung seiner niederen Homologe verfahren¹⁾. Benzhydrol, in einem Ueberschusse von reinem synthetischen Paraxylyl gelöst, wurde in einem Rundkolben mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und die Mischung während 4 Stunden im Oelbade bis zum Sieden des Paraxylyls erwärmt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Wasser und Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel destillirt. Nach dem Versieden des überschüssigen Paraxylyls, sammelte sich in der Vorlage über 360° ein hellgelbes Oel, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Dieses Produkt wurde mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt und auf diese Weise eine reichliche Ausbeute an reinem Diphenylparaxylylmethan erhalten. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösungen krystallisirt dasselbe in grossen, glänzenden, vollständig durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche bei 92° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sich sehr leicht lösen. Nach einer im Laboratorium des Hrn. Prof. Lagorio vom Stud. Wulf ausgeführten krystallographischen Messung sind die Krystalle monosymmetrisch und zeigen die Combinationsformen:

$$+P, \infty P, OP, \sim P \infty,$$

mit dem Axenverhältnisse:

$$a : \bar{b} : c = 0.91039 : 1 : 0.20248,$$

dem Neigungswinkel

$$(a : c) = 60^{\circ} 6' 30''$$

und dem Prismenwinkel

$$= 76^{\circ} 34'.$$

Zwei Elementaranalysen gaben zur Formel $C_{21}H_{20} = (C_6H_5)_2 : CH.C_6H_3(CH_3)_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.44	92.37 pCt.
H	7.35	7.47	7.52 »

¹⁾ Diese Berichte VII, 1204.

Es ist mir nicht gelungen, krystallinische Brom- und Nitroderivate aus Diphenylparaxylylmethan darzustellen. Rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser amorphe, weisse Flocken von Nitroderivaten gefällt werden. Kocht man dieselben, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure, so entsteht ein Oxydationsprodukt, welches, in Lösung mit Zinkstaub behandelt, einen intensiv rothen, dem Fuchsin ganz ähnlichen Farbstoff liefert. Es verhält sich also Diphenylparaxylylmethan beim aufeinanderfolgenden Nitriren, Oxydiren und Amidiren ganz ähnlich, wie es E. und O. Fischer¹⁾ für das Triphenylmethan gefunden haben, indem es hierbei dem Fuchsin ähnliche und vielleicht homologe rothe Farbstoffe liefert.

Das Verhalten des Diphenylparaxylylmethans bei der Oxydation ist wesentlich von der Natur und der Concentration der angewandten Oxydationsmittel abhängig. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt selbst beim Kochen nicht ein, verdünnte, kochende Salpetersäure liefert hauptsächlich harzartige Produkte, während Chromsäure und Kaliumpermanganat in einer Lösung in Eisessig den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Am glattesten erfolgt die Oxydation beim andauernden Kochen mit der Fittig'schen Oxydationsmischung, jedoch ist auch hierbei das vollständige Verbrennen nicht gänzlich zu vermeiden und deshalb rathsam, nur in sehr kleinen Portionen zu arbeiten.

Nach einer Reihe von Vorversuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem 1.5fachen Volum Wasser verdünnt, wurden in kleinen Rundkolben während 15—16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der anfangs geschmolzene Kohlenwasserstoff verwandelt sich hierbei in eine dunkle, harzartige, auf der grünen Lösung schwimmende Masse. Das aus mehreren Portionen gesammelte Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen und mit einer concentrirten Lösung von Soda ausgekocht. Es löst sich hierbei nur ein Theil des Oxydationsproduktes in Soda, während ein beträchtlicher Theil, zusammen mit dem Chromoxydhydrat, ungelöst zurückbleibt.

I. Untersuchung des in Soda unlöslichen Produkts.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgelaugt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösungen schieden sich derbe Nadeln aus, die zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das so gewonnene

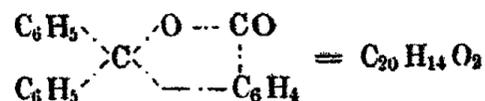
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

Produkt besteht aus grossen, glänzenden, prismatischen Krystallen, welche schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. In wässrigen Alkalien ist es selbst beim Kochen vollständig unlöslich. Es schmilzt constant bei 179° und sublimirt unverändert bei einer 360° übersteigenden Temperatur.

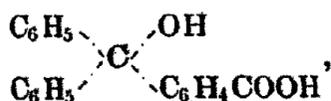
Die Analyse ergab für die Formel $C_{21}H_{16}O_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	84.00	83.93	83.79 pCt.
H	5.33	5.35	5.45 »

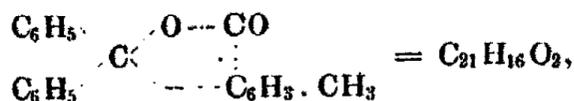
Die weiter beschriebene Untersuchung der Reaktionen dieses in Alkalien unlöslichen Oxydationsproduktes lässt keinen Zweifel, dass dasselbe das Methyldiphenylphtalid, also das erste Homologe des von Friedel zuerst dargestellten und von Baeyer¹⁾ näher untersuchten Phtalophenons oder Diphenylphtalids ist. Es ist nämlich nach Baeyer das Diphenylphtalid:



und ist als inneres Anhydrid der im freien Zustande nicht existenzfähigen Triphenylcarbinolorthocarbonsäure,



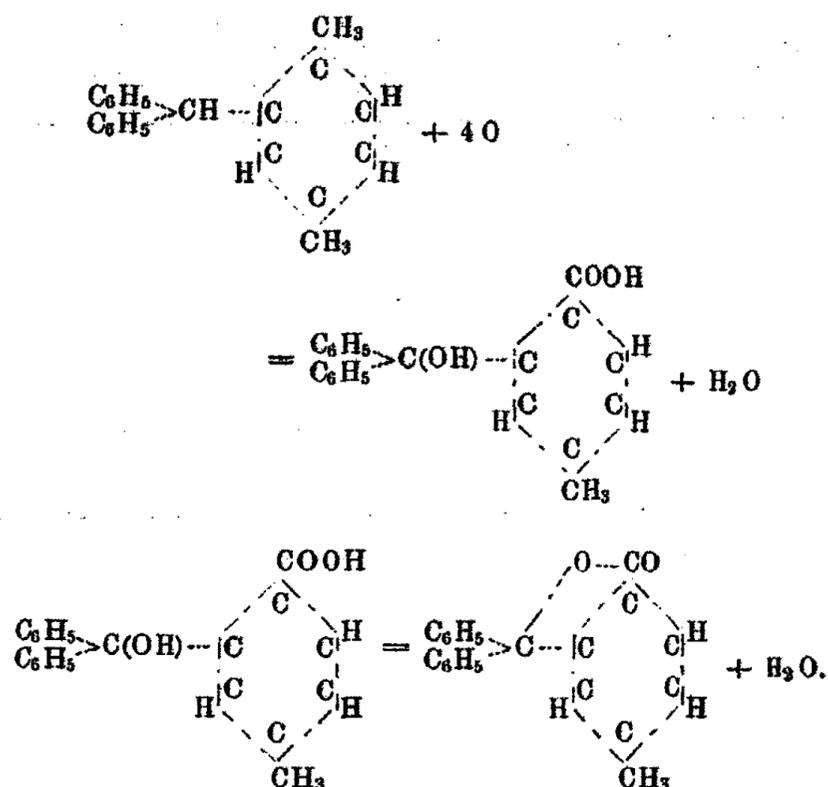
aufzufassen, während in dem eben beschriebenen Körper sein erstes Homologe, das Methyldiphenylphtalid,



vorliegt.

Die Bildung eines solchen Derivats bei der Oxydation von Diphenylparaxylylmethan ist leicht verständlich. Es geht zunächst bei der Oxydation der Wasserstoff der tertiär gebundenen Gruppe CH in ein alkoholisches Hydroxyl über, wodurch der tertiäre Alkohol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, entsteht. Gleichzeitig verwandelt sich in einem Theile dieses Alkohols die dem Methanreste benachbarte Methyl-Gruppe in COOH, was zu der Methyltriphenylcarbinolorthocarbonsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_3$, und weiter durch Wasseraustritt zu Methyldiphenylphtalid führt:

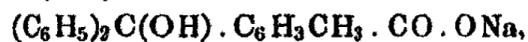
¹⁾ Diese Berichte XII, 644 und Ann. Chem. Pharm. 202, 36.



In dem übrigen Theile des zuerst gebildeten tertiären Alkohols werden die dem Methanreste entfernter liegende (1, 3) oder beide Methyl-Gruppen zu COOH oxydirt, wodurch die unten beschriebenen, aus dem Rohprodukt in die alkalische Lösung übergehenden Säuren entstehen.

Methyltriphenylmethancarbonsäure.

Kocht man das Methyldiphenylphtalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, so geht es in Lösung und bildet das Natrium-salz der Methyltriphenylcarbinolorthocarbonsäure,



welches nach dem Abdunsten des Alkohols in der Form einer weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser klar löslichen Masse zurückbleibt. Es gelingt aber nicht, aus diesem Salze die entsprechende Säure auszuscheiden: säuert man die wässrige Lösung des Salzes mit Salzsäure an, so entsteht ein in Alkalien vollständig unlöslicher Niederschlag von reinem Methyldiphenylphtalid; selbst beim längeren Kochen der wässrigen Lösung des Salzes trübt sich dieselbe und scheidet theilweise Flocken von Methyldiphtalid aus.

Ganz analog dem aus Diphenylphtalid auf dieselbe Weise erhaltenen Natriumsalze der Triphenylcarbinolorthocarbonsäure lässt sich

Das Natriumsalz der Methyltriphenylcarbinolorthocarbonsäure reduciren beim Kochen mit Zinkstaub in einer alkalischen Lösung, und liefert hierbei das Natriumsalz der einbasischen Methyltriphenylmethancarbonsäure. Zur Darstellung dieses letzteren wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes während einer Stunde mit einem Ueberschusse von Natronlauge und Zinkstaub gekocht und die noch heisse Lösung vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt. Beim Erkalten erstarrte die filtrirte Lösung fast vollständig zu einer Masse von dünnen, blätterigen Krystallen des Natriumsalzes, welche in Natronlauge ziemlich schwer, dagegen leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Aus der wässerigen Lösung dieser Krystalle wurde die freie Methyltriphenylmethancarbonsäure mit Salzsäure in der Form eines weissen, käsigen Niederschlags ausgefällt, getrocknet und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Die so dargestellte Methyltriphenylmethancarbonsäure bildet grosse, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 217° und lässt sich ohne Veränderung destilliren.

Die Analyse der Säure gab zur Formel $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2 : CH.C_6H_5.CH_3.COOH$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	83.44	83.14	83.46 pCt.
H	5.96	6.13	6.09 »

Die Methyltriphenylmethancarbonsäure ist eine starke, einbasische Säure: sie löst sich unter Aufschäumen in einer Sodalösung und liefert schön krystallisirende Salze, von denen die meisten in Wasser unlöslich sind.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer wässerigen Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes mit Baryumchlorid erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem 70 procentigen Alkohol und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in grossen, farblosen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe theilweise über Schwefelsäure und vollständig bei 110° . Eine Baryum- und Krystallwasserbestimmung lieferten zur Formel $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 4H_2O$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	16.89	16.76 pCt.
H ₂ O	8.88	9.16 »

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft dieses Baryumsalzes, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich leicht in Alkohol zu lösen. Ich beobachtete übrigens, dass auch andere Salze der Methyltriphenylmethancarbonsäure, sowie auch die in Wasser unlöslichen Salze der unten beschriebenen Säuren sich leicht in Alkohol lösen, was wohl

durch ihr hohes Molekulargewicht und das Vorwalten der Masse der organischen Substanz in ihnen gegenüber der Masse des Metalls bedingt ist.

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es ist ein aus mikroskopischen Nadelchen bestehender, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher und am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Das bei 110° getrocknete Salz ist in hohem Grade elektrisch und zerstäubt beim Umrühren mit einem Glasstabe nach allen Richtungen.

Die Analyse des Salzes gab zur Formel $C_{21}H_{17}AgO_2$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	61.61	61.36	— pCt.
H	4.16	4.23	— »
Ag	26.40	26.38	26.44 »

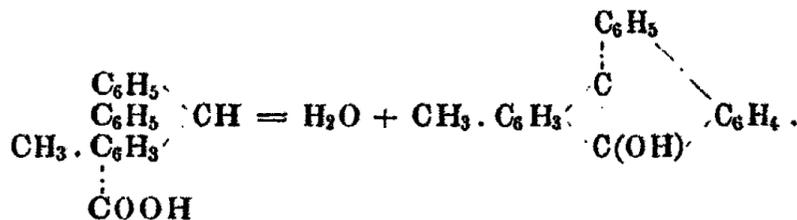
Die Calcium-, Magnesium- und Kupfersalze sind krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge.

Beim vorsichtigen Oxydiren liefert die Methyltriphenylmethancarbonsäure glatt das Methylphenylphtalid; es genügt hierzu ihre Lösung in Eisessig wenige Minuten mit Chromsäure zu erwärmen.

Methylphenylanthranol.

Bekanntlich hat Baeyer aus seiner Triphenylmethancarbonsäure durch Wasserentziehung ein Derivat des Phenylanthracens, das Phenylanthranol, dargestellt.

Ganz analog verwandelt sich die eben beschriebene Methyltriphenylmethancarbonsäure in das homologe Methylphenylanthranol:



Uebergiesst man die Säure in der Form eines feinen Pulvers mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich hochgelb und geht allmählich in Lösung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine durchsichtige, grüngelbe Lösung. Dieselbe wurde in kaltes Wasser ausgegossen, die ausgeschiedene gelbe Masse zerrieben, mit einer kalten Sodalösung ausgewaschen, getrocknet, und mehrere Mal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich hellgelbe, tafelförmige, glänzende Krystalle aus, welche, über Schwefel-

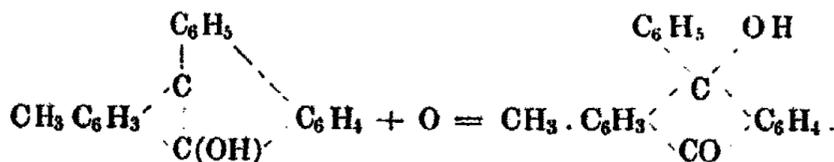
säure getrocknet, bei der Analyse zur Formel $C_{21}H_{16}O$ stimmende Zahlen lieferten:

	Berechnet	Gefunden
C	88.73	88.37 pCt.
H	5.63	5.80 »

Die Metalle des Methylphenylanthranols schmelzen zwischen 156° bis 157° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; schon vor dem Schmelzen, bei circa 130° , färben sie sich dunkelbraun. Beim Trocknen bei 110° verwandeln sie sich in eine rothbraune, harzartige Masse und nehmen hierbei an Gewicht zu. Sie lösen sich in Aether, siedendem Alkohol und Eisessig zuerst fast farblos; beim Kochen an der Luft werden aber diese Lösungen gelb. In kalten, kohlensauren Alkalien und in Alkalien ist das Methylphenylanthranol unlöslich; beim Kochen löst es sich aber in Alkalien mit einer hochgelben Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in hellgelben Flocken ausgeschieden.

Methylphenyloxanthranol.

Analog seinem niederen Homologen, wird das Methylphenylanthranol durch Chromsäure leicht oxydirt und liefert hierbei das Methylphenyloxanthranol:



Die Lösung des Methylphenylanthranols in Eisessig kochte ich während circa 10 Minuten mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem chromsauren Kali und goss die erhaltene grüne Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der ausgeschiedene, weisse, flockige Niederschlag wurde mit Sodalösung ausgewaschen, getrocknet und zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so farblose, rhombische Täfelchen mit einem starken Perlmutterglanz. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab zur Formel $C_{21}H_{16}O_2$ stimmende Werthe:

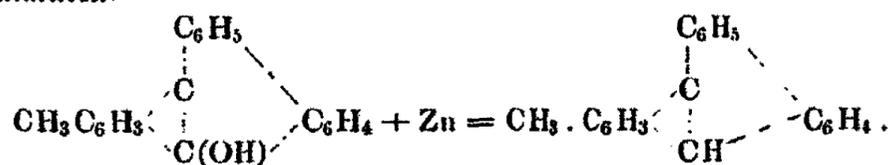
	Berechnet	Gefunden
C	84.00	83.99 83.84 pCt.
H	5.33	5.56 5.53 »

Das Methylphenyloxanthranol schmilzt ohne Veränderung bei 195° ; es ist leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig. Alkalien lösen es selbst beim Kochen nicht; beim Schmelzen mit Aetzkali wird es roth gefärbt, ohne sich zu lösen. Ganz wie das Phenylanthranol löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv purpurrother Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelviolett

und fällt nun Wasserzusatz amorphe, dunkelbraune Flocken. Beim Kochen des Methylphenyloxanthranols in einer Lösung von Eisessig mit Zinkstaub wird es leicht in das gelbe Methylphenylantranol zurückverwandelt. Gegenüber den Oxydationsmitteln ist das Methylphenyloxanthranol sehr beständig und es ist mir nicht gelungen, seine Methylgruppe in COOH zu verwandeln; beim andauernden Kochen mit einem Ueberschuss von Chromsäure bleibt der grösste Theil unverändert, während ein Theil vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Methylphenylantracen.

Durch Erhitzen des Methylphenylantranols mit Zinkstaub entsteht das dem Bayer'schen Phenylantracen homologe Methylphenylantracen:



Ein inniges Gemenge von fein zerriebenem Methylphenylphenanthrol mit überschüssigem Zinkstaub wurde aus schwer schmelzbaren Glasretorten destillirt. Es gingen in die Vorlage gelbe Dämpfe über, welche sich zu einer zähen, dunkelbraunen Masse verdichteten. Das Produkt wurde in heissem Eisessig gelöst und die warme Lösung mit Wasser ausgespritzt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die mehrmals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und zuletzt bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt wurden. Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Krystalle gab zur Formel C₂₁H₁₆ stimmende Zahlen.

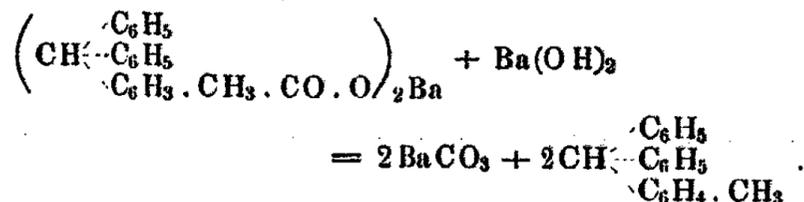
	Berechnet	Gefunden	
C	94.03	93.92	93.94 pCt.
H	5.97	6.29	6.21 »

Das Methylphenylantracen scheidet sich aus Alkohol oder Eisessig in schönen, gelben, spiessartigen, zu Büscheln vereinigten Krystallrosen aus. Diese Krystalle haben einen starken Glanz und zeichnen sich durch sehr starke Lichtbrechung aus. Sie schmelzen bei 119° und verwandeln sich bei sehr hoher Temperatur in dunkelgelben Dampf. Verdünnte ätherische und alkoholische Lösungen besitzen eine starke, grünblaue Fluorescenz. Versetzt man eine Lösung des Methylphenylantracens in Benzol mit einer Lösung von Pikrinsäure, so wird die Flüssigkeit tiefroth und liefert nach dem Verdunsten des Benzols dunkelrothe Krystalle einer Pikrinsäureverbindung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylphenyl-

anthracen mit gelber Farbe und bildet hierbei in Wasser lösliche Sulfosäuren. Beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig geht es glatt in Methylphenyloxanthranol über.

Methyltriphenylmethan.

Unterwirft man das Baryumsalz der oben beschriebenen Methyltriphenylmethancarbonsäure einer Destillation mit überschüssigem Baryumhydrat, so entsteht eine reichliche Menge eines Kohlenwasserstoffes, des Methyltriphenylmethans:



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde Methyltriphenylmethancarbonsäure mit einem Ueberschuss von Baryumhydrat in einer Silberschale zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer Glasretorte über freiem Feuer destillirt. Das gelbe, ölige Destillat, welches bald zu einer festen Masse erstarrte, wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und eingedunstet. Es schieden sich nach einigen Krystallisationen lange dünne, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln aus.

Die Elementaranalyse der constant schmelzenden, ganz farblosen Krystalle gab zur Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	93.02	92.81	92.73 pCt.
H	6.98	7.17	7.28

Das Methyltriphenylmethan schmilzt bei 62° und destillirt unverändert über 360° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; die verdünnten Lösungen besitzen eine ungemein starke bläuliche Fluorescenz, welche auch an den trockenen, nadeligen Krystallen deutlich zu bemerken ist.

Besonders charakteristisch für die Krystalle dieses Kohlenwasserstoffes ist aber die merkwürdige Eigenschaft, beim Zerreiben in trockenem Zustande ein intensiv blaues Licht auszustrahlen. Zerreibt man die ganz trockenen Krystallnadeln in einer Glasschale mit einem Stabe im Dunkeln, so leuchtet die ganze Masse derselben mit einem intensiv blauen Lichte und selbst beim zerstreuten Tageslichte ist diese auffällige Erscheinung deutlich bemerkbar. Diese Erscheinung erinnert an das Leuchten beim Krystallisiren von glasartigem Arsenigsäureanhydrid, oder beim Zerkleinern von krystallinischem Zucker, ist aber in dem vorliegenden Falle ausserordentlich intensiv.

Die geringe Menge des in meinem Besitze befindlichen Materials verhinderte eine erschöpfende Untersuchung der Derivate des eben beschriebenen Methyltriphenylmethans, so dass ich mich nur mit wenigen qualitativen Reaktionen begnügen musste.

Das Methyltriphenylmethan, gleich seinen Homologen, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Mit Brom liefert es unkrystallinische Substitutionsprodukte, mit Schwefelsäure in Wasser lösliche Sulfosäuren. Rauchende Salpetersäure löst es leicht schon in der Kälte und aus der gelben Lösung fällt Wasser weisse Flocken von Nitroderivaten. Oxydirt man diese Nitroderivate durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung und reducirt dann das Produkt durch Zinkstaub, so entsteht, ganz wie aus Triphenylmethan oder Diphenylparaxylylmethan, ein dem Fuchsin ganz ähnlicher rother Farbstoff.

Kocht man eine Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure, so entsteht eine grüne Flüssigkeit, aus welcher bei Wasserzusatz eine zähe, flüssige Masse ausfällt, die in Alkalien vollständig unlöslich ist. Kocht man dagegen dieses erste Oxydationsprodukt oder den Kohlenwasserstoff andauernd mit der Fittig'schen Oxydationsmischung, so entsteht eine feste, harzähnliche Masse, welche sich grösstentheils in einer siedenden Sodalösung auflöst. Aus der erhaltenen Lösung des Natriumsalzes fällt Salzsäure weisse Flocken einer Säure, welche sich leicht in heissem Alkohol auflöst und beim Erkalten in feinen, rhombischen Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der zweimal umkrystallisirten Säure lag bei 160—162° und bei einer Elementaranalyse wurden zu der Formel einer Triphenylcarbinolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH = C_{20}H_{16}O_3$, stimmende Werthe erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	78.94	78.30 pCt.
H	5.26	5.27 »

Das eben beschriebene Methyltriphenylmethan ist das dritte von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Formel $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

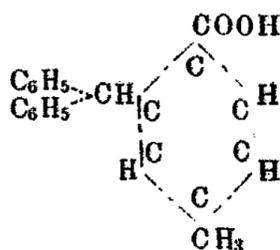
Ein Methyltriphenylmethan, in welchem die Methylgruppe bezüglich zum Methanrest die symmetrische (1, 4) Stellung einnimmt, wurde bekanntlich von E. und O. Fischer¹⁾ aus Phenylparatolylcarbinol und Benzol durch Wasserentziehung erhalten; es wurde auch von E. und O. Fischer aus der von mir²⁾ früher erhaltenen Mischung mehrerer Isomeren, welche aus Benzhydrol und Toluol durch Wasseraustritt entstehen, abgeschieden. Dasselbe schmilzt bei 71°, krystallisirt in Prismen und liefert bei der Oxydation erst ein unkrystallinisches Carbinol und dann eine krystallinische Säure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

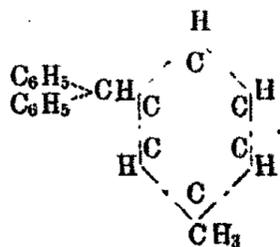
²⁾ Diese Berichte VII, 1209.

Ein zweites Methyltriphenylmethan wurde von E. und O. Fischer aus der Diazoverbindung des Leucanilins aus käuflichem Fuchsin erhalten. Es schmilzt bei 59—59.5°, krystallisiert nur äusserst schwierig und liefert bei der Oxydation ein schön krystallisierendes, bei 150° schmelzendes Carbinol. Die Constitution dieses Isomeren ist noch nicht festgestellt, obgleich E. und O. Fischer die Ansicht ausgesprochen haben, dass in ihm die gegenseitige Stellung der Methylgruppe und des Methanrestes eine unsymmetrische (1, 3) ist.

Nach den oben beschriebenen Eigenschaften ist das von mir erhaltene Methyltriphenylmethan von beiden bis jetzt bekannten Isomeren verschieden und seine Entstehungsweise lässt keinen Zweifel, dass eben in ihm die Lagerung der Methylgruppe zu dem Methanreste unsymmetrisch (1, 3) ist. Die aus Methyl-diphenylphthalid erhaltene Methyltriphenylmethancarbonsäure kann nur die Constitution:



haben, und das aus derselben durch Destillation mit Baryumhydrat entstehende Methyltriphenylmethan kann nur eine Meta-(1, 3)-Verbindung sein:



Die von den Hrn. E. und O. Fischer ausgesprochene Voraussetzung muss deshalb für nicht richtig angesehen werden: ihr bei 59—59.5° schmelzendes Methyltriphenylmethan kann nur eine Ortho-(1, 2)-Verbindung sein und das gewöhnliche Rosanilin, sowie seine Derivate sind Abkömmlinge eines Methyltriphenylmethans mit benachbarter (1, 2) Stellung der Methylgruppe und des Methanrestes.

II. Untersuchung der in die Sodalösung übergegangenen Säuren.

Die vom Methyl-diphenylphthalid und Chromoxyhydrat abfiltrirte gelbe Lösung wurde mit Thierkohle längere Zeit digerirt und dann mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei ausgeschiedene, weisse, käsige

Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und einer fraktionirten Krystallisation aus Eisessig unterworfen. Nach einer mehrere Mal wiederholten Krystallisation ist es mir gelungen, aus dem Produkte zwei verschiedene Säuren auszuscheiden.

Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure.

Beim Erkalten der heissen Eisessiglösungen scheiden sich zuerst sehr schwer lösliche kleine blätterige Krystalle aus, die sich in warzenförmigen Aggregaten an den Gefässwänden ansetzen. Sie wurden von den Mutterlaugen abfiltrirt, mit kaltem Eisessig und mit Alkohol ausgewaschen und mehrere Male aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Zuletzt wurde diese schwerlösliche Säure in das Baryumsalz übergeführt, das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt und aus dem ganz reinen schön krystallisirten Salze die freie Säure nochmals abgetrennt. Vor der Analyse wurde die Säure aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt. Die Elementaranalyse des so gereinigten Produkts lieferte zur Formel



stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	79.24	79.09	79.14 pCt.
H	5.66	5.88	5.84 »

Die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure ist sehr schwer löslich selbst beim Kochen in Alkohol und Eisessig; kalter Alkohol, Aether und Benzol lösen sie fast gar nicht. Sie schmilzt bei 250—255°, wobei sie sich zersetzt, aufschäumt und unter Wasserausscheidung sich in ein gelbes unkrystallinisches Produkt verwandelt. Ein ähnliches gelbes Condensationsprodukt liefert sie bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Aus Mangel an Material konnte dieses Condensationsprodukt bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure liefert krystallinische grösstentheils in Wasser unlösliche Salze.

Das Baryumsalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit BaCl_2 und Umkrystallisiren des Niederschlages aus 70 procentigem Alkohol erhalten. Es bildet derbe Nadeln, welche in Wasser fast gar nicht löslich sind, und enthält Krystallwasser, welches es theilweise im Exsiccator und vollständig bei 110° verliert. Eine Baryumbestimmung im trockenen Salze gab zur Formel



stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.68	17.77 pCt.

Das Calciumsalz, ganz wie das Baryumsalz dargestellt, ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus 70 procentigem Alkohol in feinen, dünnen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Bei 110° getrocknet lieferte es bei der Analyse zur Formel $(C_{21}H_{17}O_3)_2Ca$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.93	5.94 pCt.

Das Silbersalz ist sehr unbeständig; frisch dargestellt ist es ein weisser unlöslicher Niederschlag, welcher sich schon unter der Flüssigkeit sehr schnell schwärzt.

Gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln ist die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure sehr widerstandsfähig; sie wird weder durch Natriumamalgam, noch durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung verändert.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wenigstens teilweise auch bei langem Kochen mit Eisessig, liefert die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure eine Acetylverbindung. Es entwickeln in der That die aus Eisessig gewonnenen und bei 130° getrockneten Krystalle beim Schmelzen Dämpfe von Essigsäure; kocht man sie anhaltend mit Natronlauge, so gelingt es in der Lösung durch bekannte Reaktionen (Kakodylbildung, Aetherbildung etc.) Essigsäure nachzuweisen. Bei den Verbrennungen solcher aus Eisessig krystallisirter Präparate habe ich Werthe erhalten, welche in der Mitte zwischen den für die Formeln $C_{21}H_{18}O_3$ und $C_{21}H_{17}(C_2H_3O)O_3$ berechneten Werthen liegen:

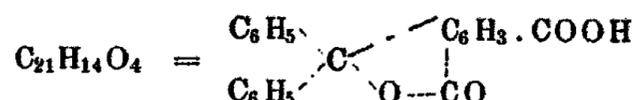
	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{21}H_{18}O_3$	$C_{21}H_{17}(C_2H_3O)O_3$
C	77.87	78.19	79.24	76.66 pCt.
H	5.85	5.84	5.66	5.55 »

und nur nach dem Ausscheiden der Säure aus dem ganz reinen Baryumsalze und Umkrystallisiren vor der Analyse aus kochendem Alkohol erhielt ich die oben angeführten für die Formel $C_{21}H_{17}O_3$ stimmenden Werthe.

Triphenylmethanahydrocarbonsäure.

Dampft man die Mutterlauge von der eben beschriebenen schwer löslichen Säure ein, so erhält man beim Erkalten derselben feine lange Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Eine vollständige Reinigung und Trennung dieser leicht löslichen Säure von der schwer löslichen gelingt aber erst nach sehr vielen Krystallisationen und ist mit grossem Substanzverlust verbunden. Ich erhielt die leicht lösliche Säure ganz rein und in grösserer Quantität erst nachdem ich mich überzeugte, dass dieselbe das Endprodukt

der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans ist. Sie entsteht nämlich im ganz reinen Zustande beim Erwärmen der Methyltriphenylmethan-carbonsäure, der Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure und auch des Methyl-diphenylphthalids mit einem Ueberschuss einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Ich bereitete deshalb die leicht lösliche Säure in grösseren Mengen auf folgende Weise. Die essigsauren Mutterlaugen von den Krystallen der Methyltriphenylcarbinolmeta-carbonsäure wurden nach dem Eindampfen mit Wasser versetzt, das ausgefallene Säuregemisch abfiltrirt, in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der alkalischen, auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine Lösung von KMnO_4 so lange zugegeben, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit die rothe Färbung beibehielt. Hierauf wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch einige Tropfen Alkohol zerstört, die farblose Flüssigkeit von dem Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Der ausgeschiedene weisse flockige Niederschlag wurde getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle sind ganz einheitlich und mit den früher aus den Mutterlaugen von der Methyltriphenylcarbinol-säure erhaltenen identisch. Nach dem Trocknen bei 110° lieferten sie für die Formel



stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	76.36	76.10	76.18 pCt.
H	4.24	4.37	4.37 »

Die Triphenylmethananhydrocarbonsäure schmilzt ohne Veränderung bei $244\text{--}246^\circ$ und destillirt ohne Rückstand bei hoher Temperatur. Sie ist leicht löslich selbst in der Kälte in Alkohol und Eisessig. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bildet sie undeutliche körnige Krystalle. Aus Eisessig krystallisirt sie, je nach den Bedingungen in zwei verschiedenen Formen; beim schnellen Erkalten heisser gesättigter Lösungen erhält man feine seidglänzende Nadeln; während beim langsamen Abkühlen der mehr verdünnten Lösungen sich derbe durchsichtige Tafeln ausscheiden. Diese beiden Formen haben denselben Schmelzpunkt und dieselbe procentische Zusammensetzung (Analyse 1 ist mit Nadeln, Analyse 2 mit den Tafeln gemacht) und lassen sich ineinander überführen. Bringt man in die noch warme Lösung der Säure einen fertigen Krystall, so scheiden sich, je nach der Form dieses Krystalls, Nadeln oder Tafeln aus; jedoch scheint die Tafelform mehr beständig zu sein. Lässt man die mit feinen

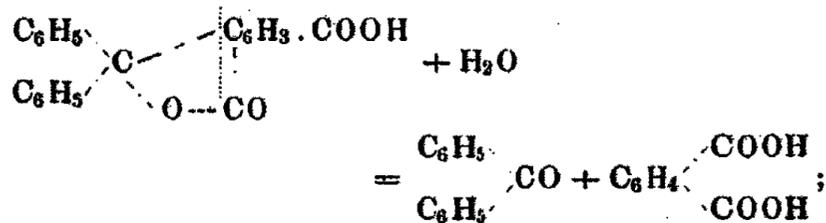
Nadeln durchsetzte Flüssigkeit bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen, so lösen sich die Nadeln allmählich auf und am Boden des Gefässes setzen sich grosse durchsichtige Tafeln an.

Die Triphenylmethananhydrocarbonsäure ist einbasisch und liefert grösstentheils in Wasser lösliche Salze. Die Baryum- und Calciumsalze krystallisiren schwierig und scheiden sich beim Eindampfen ihrer Lösungen in der Form von undeutlich krystallinischen weissen Krusten aus. Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit AgNO_3 erhalten. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde aus 50 procentigem siedendem Alkohol umkrystallisirt; es entstanden feine nadelige, am Lichte sich schwärzende Krystalle, die bei 110° getrocknet einen zur Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{AgO}_4$ stimmenden Silbergehalt erwiesen:

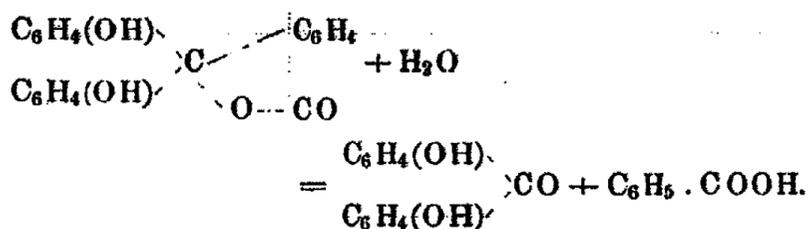
	Berechnet	Gefunden
Ag	24.71	24.84 pCt.

Sehr charakteristisch ist die Zersetzung der Triphenylanhydrocarbonsäure bei der Destillation mit überschüssigen Alkalien. Die Säure wurde mit Baryumhydrat zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt; es sammelte sich in der gut gekühlten Vorlage ein flüssiges, hellgelbes Oel, welches beim Fraktioniren leicht in zwei Theile geschieden wurde. Zunächst ging zwischen 80 bis 85° reines Benzol über, welches zur Identificirung in Nitrobenzol und Anilin umgewandelt wurde; über 250° destillirte eine beim Erkalten leicht erstarrende Flüssigkeit, welche sich als reines Benzophenon erwies. Es schmolz bei 48° und krystallisirte aus Alkohol in dicken, glasglänzenden, quadratischen Prismen. Das bei dieser Zersetzung erhaltene Benzol ist aber ein weiteres Zersetzungsprodukt der Terephtalsäure und Benzoësäure, welche zuerst aus der Triphenylmethananhydrocarbonsäure entstehen, wie es nachstehender Versuch lehrte. Es wurde die Säure mit Aetzkali in einer Silberschale bei allmählich steigender Temperatur geschmolzen, bis die Masse sich braun zu färben und aufzuschäumen begann. Die erkaltete Schmelze wurde darauf in Wasser gelöst, die Lösung von den bald erstarrenden Oeltropfen des Benzophenons abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher gesammelt und mit Wasser ausgekocht wurde. Ein Theil löste sich im kochenden Wasser und krystallisirte beim Erkalten in den für die Benzoësäure charakteristischen, bei 120° schmelzenden Blättchen. Ein anderer grösserer Theil blieb ungelöst und wurde an allen Eigenschaften: der Unschmelzbarkeit bei 300° , der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, der Sublimirbarkeit u. s. w. als reine Terephtalsäure erkannt.

Die gleichzeitige Bildung von Benzophenon und Terephtalsäure wird leicht durch die oben angeführte Constitution der Triphenylmethananhydrocarbonsäure erklärt:

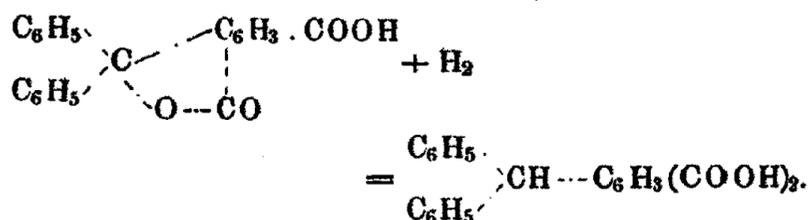


und diese Reaktion ist analog der von Baeyer beobachteten Bildung von Benzoësäure und Dioxybenzophenon beim Schmelzen von Phenolphthaleïn mit Aetzkali:



Triphenylmethandicarbonsäure.

Analog der Umwandlung des Phenolphthaleïns in Phenolphthalin, geht die Triphenylmethananhydrocarbonsäure bei der Reduktion in alkalischer Lösung in die zweibasische Triphenylmethandicarbonsäure über:



Um diese zweibasische Säure darzustellen, wurde eine Lösung der Triphenylmethananhydrocarbonsäure in überschüssiger Natronlauge andauernd mit Zinkstaub gekocht, dann abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene weisse, käsige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus kochendem Eisessig einige Male umkrystallisirt. Es entstanden feine, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösten. Sie schmolzen bei 278—280° ohne Zersetzung und lieferten bei der Elementaranalyse zur Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	75.90	75.66 pCt.
H	4.82	5.08 »

Die Triphenylmethandicarbonsäure ist zweibasisch; ihre Salze sind grösstentheils löslich in Wasser. Die Baryum- und Calcium-Salze krystallisiren in zu Büscheln vereinigten, feinen, seidenglänzenden Nadeln. Das Baryumsalz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe theilweise schon im Exsiccator und vollständig bei 110°. Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab der Formel $C_{21}H_{14}BaO_4 + 5H_2O$ entsprechende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.59	24.56 pCt.
H ₂ O	16.15	16.28 »

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat erhalten. Es ist ein weisser, unkrystallinischer, in Wasser und in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag, welcher am Lichte sich bald schwärzt. Die Silberbestimmung gab der Formel $C_{21}H_{14}Ag_2O_4$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.56	39.77 pCt.

Beim Destilliren mit überschüssigen Alkalien liefert die Triphenylmethandicarbonsäure ohne Nebenprodukte Triphenylmethan. Es wurde die Säure in einer Schale mit Baryumhydrat bis zum Trockenwerden zusammengesmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt. In der Vorlage sammelte sich eine reichliche Menge eines sofort erstarrenden Oels. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in der Form von farblosen, bei 92° schmelzenden Krystallen sich aus den Lösungen ausschied. Zur Identificirung wurde das so erhaltene Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in das bei 157° schmelzende Triphenylcarbinol und durch auf einander folgendes Nitiren, Oxydiren und Amidiren in Salze des Rosanilins übergeführt.

Oxydationsmittel wirken leicht auf die Triphenylmethandicarbonsäure ein, indem sie dieselbe in die einbasische Triphenylmethanhydrocarbonsäure überführen. Am schnellsten vollzieht sich in dieser Weise die Oxydation, wenn man die Lösung der zweibasischen Säure in überschüssiger Natronlauge mit Kaliumpermanganatlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Triphenylmethandicarbonsäure verhält sich sehr charakteristisch zu concentrirter Schwefelsäure und anderen Wasser entziehenden Substanzen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure in der Kälte zu einer grüngelben Flüssigkeit; erwärmt man diese Lösung vorsichtig und sehr allmählich, so kann man eine interessante Farbenänderung beobachten: zunächst wird die Lösung smaragdgrün, dann indigoblau,

dann violett und schliesslich intensiv purpurroth. Aus der erkalteten purpurrothen Flüssigkeit werden nun bei Wasserzusatz amorphe, dunkelbraun gefärbte Flocken ausgefällt. Der Mangel an Material verhinderte leider eine genauere Untersuchung dieses Condensationsproduktes, welches wahrscheinlich mit den von Baeyer aus Phtalin erhaltenen Condensationsprodukten in einer nahen Beziehung steht.

Warschau, chemisches Universitätslaboratorium, August 1883.

431. R. Anschütz: Ueber unsymmetrisches Tetraphenyläthan verschiedener Herkunft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

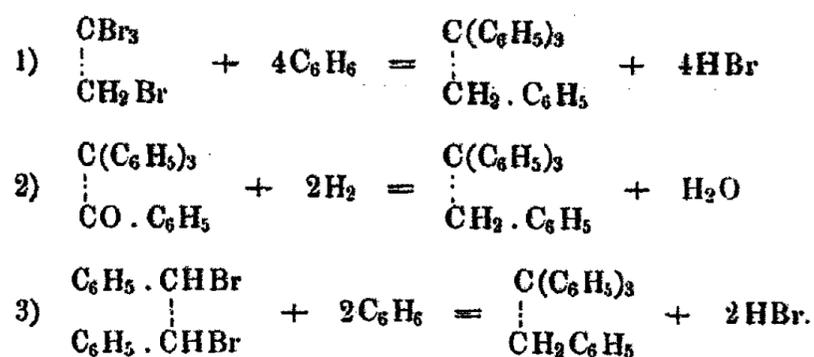
In Gemeinschaft mit Herrn F. Eltzbacher habe ich gezeigt, dass aus Acetyltetrabromid, Benzol und Aluminiumchlorid das Anthracen¹⁾, aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan, Benzol und Aluminiumchlorid dagegen unsymmetrisches Tetraphenyläthan²⁾ entsteht. In der Absicht, das symmetrische Tetraphenyläthan zu erhalten, liess ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein auf in Benzol gelöstes Stilbenbromid, Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid einwirken. Bei dieser Reaktion entsteht indess, manchmal in quantitativer Ausbeute, ein Tetraphenyläthan, welches in Schmelzpunkt, Löslichkeit in Benzol und Alkohol vollkommen identisch erschien mit dem aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan gewonnenen Produkt.

Es gelang mir nun erstens von Tetraphenyläthan aus unsymmetrischem Tetrabromäthan, zweitens von Tetraphenyläthan aus β -Benzopinakolin, welches Präparat ich der Güte von Herrn Professor Zincke verdanke, und drittens von Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid messbare Krystalle aus Benzollösung zu züchten. Diese Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an, sie krystallisiren mit einem Molekül Benzol und obgleich sie sehr rasch verwittern, konnte Herr Dr. Hintze doch die vollständige krystallographische Messung ausführen, wodurch sich die Identität der drei genannten Präparate unzweifelhaft nachweisen liess.

Die drei Reaktionen, nach denen das unsymmetrische Tetraphenyläthan gewonnen wird, lassen sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1435.



Bei der letzteren Reaktion findet folglich, vorausgesetzt, dass die Formel des Stilbenbromids die symmetrische ist, eine merkwürdige Atomverschiebung statt. Bekanntlich hat nun Staedel¹⁾ bei dem Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub die Bildung eines Tetraphenyläthans beobachtet, dessen Identität mit dem von Zincke aus β -Benzpinakolin dargestellten Tetraphenyläthan er für wahrscheinlich hält. Ich werde versuchen, auch das Tetraphenyläthan aus Benzophenon in messbaren Krystallen zu gewinnen, um den Nachweis der Verschiedenheit von dem unsymmetrischen Tetraphenyläthan oder der Identität mit demselben experimentell sicher zu stellen. Indess muss ich gestehen, dass seit den misslungenen synthetischen Versuchen zur Darstellung des symmetrischen Tetraphenyläthans die Ansicht bei mir an Boden gewinnt, dass bei der von Staedel beobachteten Entstehung des Tetraphenyläthans aus Benzophenon eine unerwartete Umwandlung stattgefunden hat.

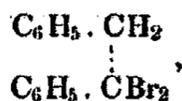
Die Bildung des unsymmetrischen Tetraphenyläthans aus Stilbenbromid zeigt also wiederum, wie ungemein vorsichtig man in der Benutzung der Aluminiumchloridreaktionen zu Constitutionsschlüssen vorgehen muss. Die andere bekannte Aluminiumchloridreaktion, bei der gleichfalls eine Atomverschiebung erfolgt, ist die von Gustavson²⁾ beobachtete Bildung von Isopropylbenzol aus Normalpropylbromid sowohl als auch aus Isopropylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid. Bei dieser Reaktion gelang es Kekulé und Schrötter³⁾ die experimentelle Aufklärung durch den Nachweis zu geben, dass sich Normalpropylbromid unter der Einwirkung von Aluminiumbromid in Isopropylbromid umlagert. Wollte man versuchen, in analoger Weise die Bildung von unsymmetrischem Tetraphenyläthan aus dem symmetrischen Stilbenbromid zu deuten, so müsse man annehmen, dass das Stilben-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 312.

²⁾ Diese Berichte XI, 1251.

³⁾ Diese Berichte XII, 2279.

bromid zunächst durch das Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid in ein isomeres Bromid von der Formel:



umgewandelt wird, aus dem dann erst das Tetraphenyläthan entsteht.

Die experimentelle Prüfung der zuletzt entwickelten Ansicht, sowie das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Stilbenchloride und Tolanchloride habe ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein bereits begonnen.

Bonn, den 14. August.

432. F. W. Clarke und Charles Seth Evans: Untersuchungen über die weinsteinsauren Antimonsalze.

(Eingegangen am 30. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obgleich einige der doppelt weinsteinsauren Antimonsalze, wie z. B. der Brechweinstein, mit vielem Fleiss studirt worden sind, so ist die Kenntniss der einfach sauren Antimonsalze bis jetzt seltsamer Weise ungenau und unbestimmt gewesen. Nach Bergmann¹⁾ krystallisirt eine Lösung des Antimonoxyds in Weinsteinsäure sehr unregelmässig, während sie nach Dulk¹⁾ gar nicht krystallisirt. Berzelius²⁾ und Peligot³⁾ erhielten grosse Krystalle, welchen sie jedoch verschiedene Formeln gaben und zwar Berzelius ohne Analyse, Peligot nach vorgenommener Analyse. Peligot muss indessen seine Formel auf der Basis von Sb = 129, Berzelius alter Angabe, berechnet haben. Seine nach dem neuen Werthe von Sb = 120 berechnete Analyse führt zu keinem deutlichen Symbol. Der durch Alkohol in Auflösungen des krystallisirten weinsteinsauren Salzes gebildete Niederschlag wurde ebenfalls von Berzelius und Peligot untersucht und nach unvollständigen Analysen wiederum durch verschiedene Formeln festgesetzt. Kurz, weder Berzelius noch Peligot erforschten diese Verbindungen auf eine gründliche Weise, so dass der fragliche Gegenstand bis zur Zeit, wo unsere Experimente begannen, noch sehr unklar war. Schlussfolgerungen waren zahlreicher

¹⁾ Siehe Gmelin's Handbook, edition of the Cavendish Society vol. X, p. 297.

²⁾ Lehrbuch. 5. Aufl. 3. 1124.

³⁾ Annales de Chim. et de Phys. 3. série. 20. 289.

vertreten als Thatsachen und bedurften die letzteren einer gewissenhaften Bestätigung.

Wir glauben, dass es uns gelungen ist, einiges Licht auf die Beschaffenheit der fraglichen Substanzen zu werfen und dass die erlangten Resultate eine günstige Basis zu weiteren Forschungen bilden werden.

Antimontrioxyd löst sich, wie wohl bekannt ist, leicht in wässriger Weinsteinsäure auf. Die Eigenschaften der Lösung hängen jedoch von den relativen Verhältnissen ihrer Bestandtheile ab. Wenn das Oxyd, um die Sättigung zu vervollständigen, in der Säure aufgelöst wird, so liefert die Lösung keine Krystalle, sondern trocknet nach Verdampfung zu einer gummigen, amorphen Masse ein. Mit weniger Oxyd und einem Ueberfluss von Säure wird Krystallisation möglich und erhält man in diesem Falle Nadelrosetten. Ist die Säure in geringem Ueberschuss vorhanden, so findet die Krystallisation schwierig statt; denn je kleiner das Verhältniss des Oxyds, desto leichter die Krystallbildung. In allen Fällen, in welchen die Krystallisation stattfindet, ist indessen die Mutterlauge ausserordentlich klebrig und schwer zu entfernen, so dass es keineswegs leicht ist, reine Produkte zur Untersuchung zu gewinnen. Ausserdem zeigen die Krystalle eine wechselnde Zusammensetzung, wie die folgende Zusammenstellung der darin gefundenen Procente Antimon zeigen wird.

1) 40 g Sb_2O_3 wurden mit 60 g Weinsteinsäure gekocht. Die Lösung war unvollständig. Die filtrirte, bis zur Trockenheit verdampfte Flüssigkeit gab ein Produkt, welches 27.53 pCt. Antimon enthielt.

2) 35 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure ergab undeutliche Krystalle, welche für die Zwecke der Analyse nicht genügend gereinigt werden konnten.

3) 30 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Die Krystalle wurden gewaschen und zweimal umkrystallisirt. Procent von Sb 18.92.

4) 20 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Das Produkt wurde umkrystallisirt.

Es wurden verschiedene Krystallisationen untersucht und dabei die folgenden Antimonmengen gefunden:

A	13.35	—	—	pCt.
B	15.90	—	—	»
C	16.48	16.64	—	»
D	16.18	16.21	17.16	»
E	17.88	18.10	—	»

Das letzte Produkt wurde mit äusserster Sorgfalt getrocknet und weiter untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sollen später mitgetheilt werden.

5) 15 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Das Produkt wurde unkrystallisiert. Procent von Sb 5.37. Wahrscheinlich ein Gemisch.

6) 12 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Antimon in den Krystallen 3.69 bis 3.82 pCt. Wahrscheinlich ein Gemisch.

Das Antimon wurde in jedem der genannten Fälle als Schwefelmetall gewogen. Aus den dabei gewonnenen Resultaten erhellt: erstens, die Schwierigkeit, bestimmte Produkte zu erhalten und zweitens, die mögliche Existenz einer Reihe von Salzen. Zwei der letzteren wurden analysirt wie folgt:

Erstens. Die mit III bezeichneten Krystalle sowie die Krystallisation 4 E der vorhergehenden Tabelle hatten alle Kennzeichen bestimmter Verbindungen. Sie erwiesen sich als identisch. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3\text{H}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	III.	Gefunden		Berechnet
		VI. E		
Sb	18.92	17.88	18.10	18.78 pCt.
C	22.59	22.98	23.19	22.53 »
H	3.78	3.39	3.78	3.60 »
Wasser bei 120°	11.05		10.98	11.27 »

Kurz, dieses weinsteinsäure Salz, welches man wohl Antimontriweinsteinsäure nennen könnte, besteht aus drei Molekülen Weinsteinsäure, in welchen drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des trivalenten Antimons ersetzt sind. Es krystallisirt in Rosetten von weissen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Mit kohlen-sauren Salzen braust es sehr stark auf und verhält sich wie eine schwache Säure. Seine Reaktionen werden weiter unten erläutert werden. Mit Alkohol giebt diese Lösung einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher, nachdem er mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure tüchtig getrocknet ist, sich als ein neutrales, weinsteinsäures Antimon ergab: $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Sb	30.58	30.76	30.30 pCt.
C	18.14		18.18 »
H	3.01		3.03 »
Wasser bei 160°	13.86		13.63 »

Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich. In einer kalten Lösung desselben bringt kohlen-saures Natrium keine Trübung hervor, erzeugt aber beim Erhitzen einen reichlichen weissen Niederschlag. Diesen haben wir nicht weiter untersucht, doch ist es wohl nicht zweifelhaft, dass er aus einem Gemisch basischer Antimonsalze der Weinsteinsäure resp. aus Antimonoxyd besteht, je nachdem längere oder kürzere

Zeit mit einer grösseren oder geringeren Menge von Natriumcarbonat gekocht wird.

Die Versuche, aus Antimon-triweinsäure bestimmte Salze zu bereiten, blieben ohne Erfolg. Das kohlensaure Baryum löst sich in einer Lösung der Säure unter starkem Aufbrausen, aber aus der Flüssigkeit setzen sich nach längerer Zeit Krystalle des gewöhnlichen weinsteinsäuren Baryums ab. Das Antimon bleibt in diesem Falle ohne Zweifel als normales triweinsäures Salz aufgelöst. Bei einem anderen Versuch wurde eine Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum rasch neutralisirt und hierauf durch Alkohol gefällt. Der reichliche weisse Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überein. Der Niederschlag besteht jedoch wahrscheinlich aus einem Gemisch.

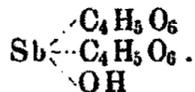
	Gefunden		Berechnet
Sb	12.47	—	12.77 pCt.
Ba	28.27	29.06	29.17 »
Wasser bei 150°	2.45	—	2.87 »

Zweitens. Es ist schon erwähnt worden, dass eine gesättigte Auflösung von Antimonoxyd in Weinsäure nicht krystallisirt. Eine solche Lösung (mit 1 in der vorhergehenden Tabelle bezeichnet) wurde bis zur Trockne verdampft und das Produkt analysirt.

Die Resultate waren die folgenden:

Sb	27.53 pCt.
C	18.31 »
H	2.96 »
H ₂ O bei 105°	10.92 »

Ob in der fraglichen Substanz eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt, ist zweifelhaft. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd zu der Formel $\text{Sb}(\text{OH})\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, welche auch, wie folgt, geschrieben werden kann:



Zu derselben Formel passt auch Peligot's Analyse des »hyperweinsteinsäuren Antimons«, sie ist indessen auch in diesem Falle nicht klar bewiesen. Sie wird jedoch durch die folgende Reaktion weiter angedeutet.

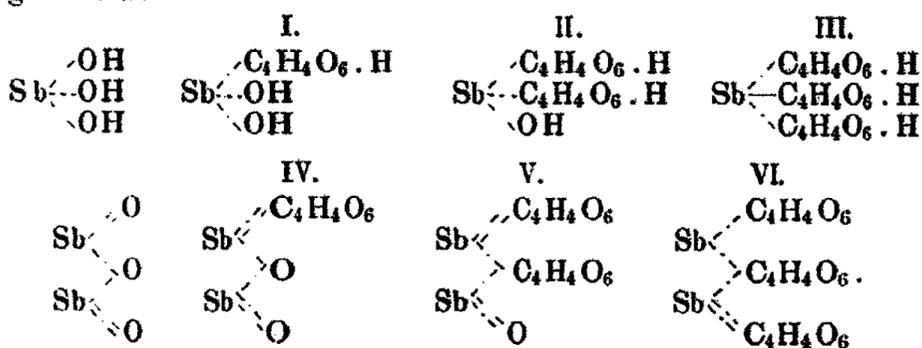
Eine Lösung, welche das vorhergehende Salz enthielt, wurde mit Alkohol gemischt. Der gewöhnliche weisse Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und an der Luft über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden			Berechnet
Sb	36.88	36.22	36.58	36.37 pCt.
C	13.56	13.90	13.56	14.54 »
H	2.65	2.72	2.47	3.03 »
H ₂ O bei 155°	16.31	—	—	16.36 »

Ein Theil des Niederschlags wurde nochmals in Wasser aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bildeten sich dabei keine Krystalle, sondern die Flüssigkeit trocknete zu einer gelben, schuppigen Masse ein, welche 16.39 pCt. Wasser enthielt. Augenscheinlich hatte keine Veränderung in der Mischung stattgefunden. Bis zu 170° erhitzt, verlor das Salz ein anderes Molekül Wasser und hinterliess zwei Moleküle von $\text{Sb} \equiv \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6$.

Wirklicher Verlust bei 170°, 19.28 pCt. Berechnet 19.09 pCt. Ein ähnlicher Niederschlag wurde auch von Peligot untersucht, welcher sein Produkt bei 160° trocknete, jedoch nur den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte. Aus den dabei erhaltenen Resultaten wurde sowohl die Formel $\text{SbC}_4\text{H}_3\text{O}_6$, als die Existenz eines Salzes, $\text{SbC}_4\text{H}_5\text{O}_7$ ¹⁾, gefolgert. Die letztere Verbindung ist in Wirklichkeit von Peligot niemals erhalten worden und die Bildung und Eigenschaften derselben sind vor ungefähr vier Jahren in einer aus dem²⁾ hiesigen Laboratorium hervorgegangenen Mittheilung veröffentlicht worden.

Die erhaltenen Resultate deuten auf die Existenz zweier Reihen von weinsteinsäuren Antimonsalzen hin. Die erstere ist von der Orthoantimonsäure, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, und die zweite von Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , abgeleitet. Die Zusammensetzung der dabei in Frage kommenden Verbindungen würden durch die folgenden Formeln wiederzugeben sein.



Von diesen Verbindungen werden nur III., V. und VI. in einem bestimmten Zustand erhalten, während wir II. nur als wahrscheinlich gezeigt haben. Die letztere steht zu dem neutralen doppelt-

¹⁾ Gewöhnlich $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}(\text{SbO})\text{O}_6$ geschrieben.

²⁾ Clarke und Stallo, American. Chem. Journ. 2, 319.

weinsteinsäuren Salze in derselben Beziehung, wie Antimon-triweinsäure zu dem dreifach weinsteinsäuren Salz, und kann der Name Antimondiweinsäure dafür passend angewandt werden. Durch Fällen mit Alkohol wird daraus ein neutrales doppeltweinsteinsäures Salz in gleicher Weise erhalten wie III. durch eine ähnliche Reaktion VI. ergibt. Die verdoppelte Formel, mit fünf Molekülen Krystallwasser ist in vielen chemischen Werken für das überweinsteinsäure Antimon von Peligot angegeben.

Die mit No. 1 bezeichnete hypothetische Verbindung in der obigen Zusammenstellung haben wir nicht erhalten. Auch Versuche, das nach der Formel 4 zusammengesetzte einfach weinsäure Antimon zu erhalten, waren nur theilweise von Erfolg. Wenn man wässrige Weinsäurelösung mit Antimonhydroxyd sättigt und mit Alkohol fällt, so erhält man einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Sb	53.62	53.84	52.63 pCt.
C	6.43	5.38	10.52 »
H	1.65	1.51	1.75 »
H_2O bei 160°		7.79	7.89 »

Man sieht alsbald, dass die Ergebnisse der Analyse nur annähernd zu der gesuchten Verbindung stimmen. Der von Berzelius untersuchte weisse Niederschlag hatte ähnliche Eigenschaften, und die von Berzelius dafür aufgestellte Formel stimmt, in die jetzige Schreibweise übersetzt, mit der unsrigen überein.

Die Antimonweinsäure verhält sich ähnlich wie die entsprechende Triverbindung. Sie ist stark sauer, braust mit kohlensäuren Salzen auf und wird in der Kälte nicht durch Alkali gefällt. Ihre Lösung, mit kohlensaurem Baryum gesättigt und mit Alkohol gefällt, verhielt sich genau wie die der dreifachen Säure; doch hatte der gewonnene weisse Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen zu der Formel
 $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{O} \cdot 3 \text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Sb	15.33	—	14.94 pCt.
Ba	26.06	26.63	25.58 »
H_2O bei 150°	12.66	—	12.32 »

Wahrscheinlich liegt auch in diesem Falle eine Mischung verschiedener weinsäurer Salze vor. Um die Natur der zusammengesetzten Säuren weiter zu ergründen, neutralisirten wir eine Lösung der zweifachen Säure mit kohlensaurem Natrium. Die Flüssigkeit, welche vollständig klar blieb, wurde mit Alkohol vermischt. Zuerst wurde sie trübe und später trennte sie sich in zwei flüssige Schichten,

welche beide klar waren und Antimon enthielten. Die untere Schicht war syrupartig und enthielt den grössten Theil des Natriums. Sie wurde daher für sich bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet. Sie trocknete langsam zu einer amorphen, gummiartigen Masse ein, welche ein gelbliches Pulver gab. Dieses Produkt wurde analysirt. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der empirischen Formel $2 \text{Sb}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
	Sb	24.66	25.00
Na	13.48	—	14.11 »
C	15.64	15.77	14.72 »
H	2.62	—	2.45 »
H ₂ O bei 150°	11.66	—	11.04 »

Die fragliche Substanz ist jedenfalls eine bestimmte chemische Verbindung. Sie ist in Wasser leicht löslich und reagirt auf Lackmuspapier wie eine schwache Säure. Ihre Lösung trübt sich durch Kochen nicht, wird aber, wenn heiss, durch alkalische, kohlensaure Salze niedergeschlagen.

Ein anderer Theil der Lösung der Antimondiweinsäure wurde durch kohlensaures Natrium neutralisirt und gekocht. Es bildete sich dabei ein schwerer Niederschlag, welchen wir sammelten und über Schwefelsäure trockneten.

Das Filtrat wurde nochmals mit kohlensaurem Natrium versetzt und gekocht, wobei sich ein zweiter Niederschlag bildete. Beide Niederschläge 1 und 2 wurden analysirt.

	I.		II.
	Sb	47.87	47.28
C	3.96	4.24	— »
H	3.44	3.21	— »
H ₂ O bei 155°	22.30	—	4.80 »

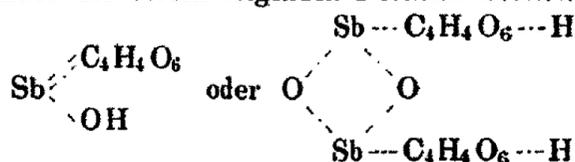
Das zweite Produkt ist augenscheinlich Antimonoxyd, Sb_2O_3 , mit ein wenig Hydrat vermischt. Das reine Oxyd enthält 83.33 pCt. Metall. Der erste Niederschlag nähert sich in der Zusammensetzung einem weinsauren Salze, welches die Formel $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ hat, ähnlich dem schwefelsauren Salze $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)$, der Chlorverbindung $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ u. s. w. Ohne Zweifel existirt ein solches weinsaures Salz, welches durch geeignete Vorsichtsmassregeln voraussichtlich im chemisch reinen Zustande bereitet werden kann. Es würde 51.95 pCt. Sb, 5.20 pCt. Kohlenstoff, 3.03 pCt. Wasserstoff, 23.37 pCt. Wasser enthalten. Unsere Resultate deuten indess nur die Möglichkeit der Existenz eines derartig zusammengesetzten weinsauren Salzes an.

Mit dem neutralen¹⁾, zweifach weinsteinsäuren Antimon haben wir noch einen anderen Versuch ausgeführt. Seine Lösung wurde vorsichtig mit schwacher Schwefelsäure bis zu beginnender Trübung versetzt und dann unmittelbar durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag, welcher weiss war, enthielt Schwefel und Weinsäure, Antimon und Wasser.

	Gefunden		
Sb	33.56	—	pCt.
SO ₄	25.48	25.52	»
H ₂ O bei 110°	12.31	—	»

Eine Verbindung von der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ würde 33.99 pCt. Sb, 27.19 pCt. SO₄ und 17.84 pCt. H₂O erfordern. Ein Verlust von 5H₂O würde sich auf 12.75 pCt. belaufen. Indessen weisen unsere Zahlen auch in diesem Falle nur mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die fragliche Formel hin. Dagegen erscheint es uns kaum zweifelhaft, dass gemischte Antimonsalze existieren und dass Doppelsalze von schwefelsaurem und weinsteinsäurem Antimon durch systematisch geleitete Versuche im reinen Zustande erhalten werden können. Mangel an Zeit hielt uns ab, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

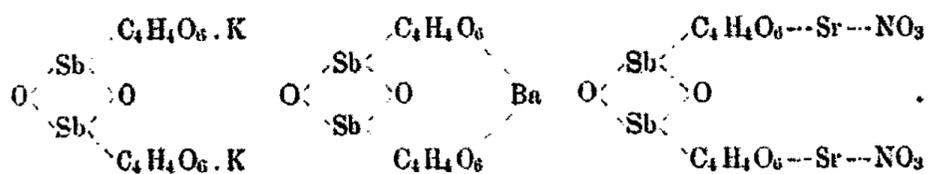
Fasst man die von uns gewonnenen Resultate zusammen, so erhellt daraus zunächst, dass das Antimon im Gegensatz zu Peligot's Ansichten vollkommen normale weinsäure Salze bildet, in welchen es wie jedes andere trivalente Metall wirkt und in welchen die Annahme eines Antimonylradikals (SbO) gänzlich unzulässig ist. Es giebt natürlich auch weinsäure Antimonsalze, in welchen sich die Atome Sb und O in Uebereinstimmung mit Peligot's Hypothese vereinigt finden. Dies ist zumal beim Brechweinstein der Fall, aber auch bei dieser Verbindung ist man keineswegs zur Annahme einer Antimonylgruppe gezwungen. Man kann den Brechweinstein von einer tartrantimonigen Säure von einer der beiden folgenden Formeln ableiten:



Die erste Formel wurde in einer früheren Mittheilung aus diesem Laboratorium angenommen. Die letztere ist deswegen wahrscheinlich, weil der Brechweinstein bei Annahme der ersteren Formel nur ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten würde. Mit Hilfe dieser Formel kann man sich auch die Zusammensetzung des Baryumbrech-

¹⁾ Das Wort »neutral« ist ungenau, dient aber vorläufig, um jene weinsäuren Antimonsalze zu bezeichnen, welche keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

weinsteins sowie des von Kessler dargestellten Doppelsalzes aus Strontiumsbrechweinstein und Strontiumnitrat leicht anschaulich vorstellen:



Von den in diese Reihe gehörigen Verbindungen haben wir noch die folgenden untersucht: Silberbrechweinstein wurde in kochendem Wasser aufgelöst und durch Hinzufügen von Amyljodid das Silber ausgefällt. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, glänzende Krystalle ab. Dieselben waren in Wasser unlöslich, aber zu klein, um ihre Krystallform bestimmen zu können.

Die Analyse ergab Resultate, welche am besten zu der empirischen Formel $2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{O}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet
Sb	37.37	38.54	38.15 pCt.
Ag		17.19	17.17 »
C	11.21	11.26	11.45 »
H	1.15	1.21	1.42 »
H ₂ O bei 150°		3.43	4.29 »

Ogleich die gefundenen und berechneten Werthe sehr nahe übereinstimmen und verschiedene Darstellungen allem Anschein nach ein gleichförmiges und gut charakterisirtes Produkt lieferten, so kann die Formel doch nicht als sicher angenommen werden. Wir folgern dies zumal daraus, dass ein analoger Versuch mit Aethyljodid ein Salz von gleichem Ansehen aber verschiedener Zusammensetzung lieferte.

Sb	33.37 pCt.
Ag	21.61 »
C	11.86 »
H	1.16 »
H ₂ O	4.44 »

Es ist möglich, dass die auf die zuletzt angegebene Weise erhaltene Substanz, welche wir nur einmal dargestellt haben, unveränderten Silberbrechweinstein enthalten hat, jedenfalls sind weitere Versuche zur Bestätigung der obigen Formel erforderlich.

493. G. L. Ciamician und P. Silber: Ueber die Derivate des Pyrocolls.

(Eingegangen am 4. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Brom auf Pyrocoll.

Lässt man Brom auf in Eisessig gelöstes Pyrocoll unter Druck einwirken, so erhält man, ausser kleinen Mengen einer in Eisessig unlöslichen Substanz, ein Gemisch von Monobrom- und Dibrompyrocoll¹⁾. Diesen in Eisessig unlöslichen Körper erhält man leicht in grosser Menge bei direkter Einwirkung von Brom auf Pyrocoll. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich schon grosse Mengen von Bromwasserstoff. Man erhitzt das Gemisch beider Körper in geschlossenen Röhren dann noch einige Stunden bei 100° und erhält nach dem Verjagen des überschüssigen Broms ein gelbes, amorphes Pulver. Wir haben letzteres behufs Reinigung wiederholt mit Eisessig gekocht, und zuletzt, als der Eisessig nun mehr schwach gelb gefärbt war, eine kleine Menge (0.4 g) im Rohr mit neuem überschüssigen Eisessig etwa 8 Stunden auf 130° erhitzt. Das früher amorphe Pulver war jetzt in kleine, gelbe Nadeln verwandelt.

Bei den Analysen fanden wir:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}B_4H_2N_2O_2$
Br	64.36	63.74 pCt.

Das Tetrabrompyrocoll ist ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform und löst sich nur spurenweise in siedendem Eisessig. Auf 250° erhitzt, zersetzt es sich allmählich.

Da die eben beschriebene Methode der Reinigung des Tetrabrompyrocolls zu langwierig ist, und man nur sehr geringe Mengen auf einmal erhalten kann, so haben wir uns direkt des amorphen Pulvers bedient, um zur entsprechenden Dibromcarbopyrrolsäure zu gelangen. Wir kochten dasselbe mit Kalihydrat, bis völlige Lösung erfolgt war, säuerten mit Schwefelsäure an und zogen mit Aether aus. Der ätherische Rückstand wurde dann, nach Neutralisation mit Ammoniak, mit Chlorbaryum versetzt, und die erhaltene weisse Fällung wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Aus dem in glänzenden Blättchen krystallisirenden Barytsalz bekamen wir auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und nachherige Behandlung mit Aether die entsprechende Säure. Aus heissem Wasser, worin sie ziemlich löslich ist, krystallisirt sie in kleinen, leicht gelb gefärbten Täfelchen, die sich in Aether und Alkohol leicht lösen. Auf 100° erhitzt verliert sie nicht an Gewicht; bei 105° tritt jedoch schon völlige Zersetzung ein

¹⁾ Ciamician e Danesi, Gazz. Chim. Ital. XII, p. 28—42 (1882) und diese Berichte XV, 1082.

(dasselbe Verhalten zeigt auch das Barytsalz). — Wenn auch die bei der Analyse des Barytsalzes sowohl, wie der freien Säure erhaltenen Zahlen nicht völlig mit den theoretischen übereinstimmen, so geht aus ihnen doch zweifelsohne hervor, dass wir es mit der Dibromcarbo-pyrrolsäure zu thun haben.

Oktochlorid oder Perchlorid des Perchlorpyrocolls,
($C_{10}Cl_6(Cl_8)N_2O_2$).

In der oben erwähnten Abhandlung¹⁾ werden drei Substanzen beschrieben, die man aus dem Pyrocoll durch Einwirken von Phosphorchlorid bei höherer Temperatur erhält. Einer von diesen Körpern hat die Formel $C_{10}Cl_6N_2O_2$ und werde Perchlorpyrocoll genannt, die beiden andern hatten die Formeln $C_{10}Cl_{10}N_2O$ und C_5Cl_7NO . Dieser letztere nun, dessen Formel C_5Cl_7NO nur der einfachste Ausdruck seiner Zusammensetzung ist, erschien damals schon von grossem Interesse, da er die Eigenthümlichkeit besass, beim Kochen mit Aetzkali Ammoniak zu entwickeln und sich in eine zerfliessliche, stickstofffreie Säure zu verwandeln. Nach näherer Untersuchung sind wir jetzt berechtigt, diesen Körper als ein Additionsprodukt des Perchlorpyrocolls mit 8 Atomen Chlor zu betrachten; wir glauben, dass ihm in Analogie mit allen übrigen halogenirten Pyrocollderivaten die doppelte Formel $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$ zukommt, dass er demnach als Oktochlorid oder Perchlorid des Perchlorpyrocolls, [$C_{10}Cl_6(Cl_8)N_2O_2$], aufzufassen sei.

Wir schicken, bevor wir die Reaktion beschreiben, die uns zu diesem Resultat führte, einige Angaben über die Darstellung dieses Körpers voraus. Das Perchlorpyrocoll wurde auf bekannte Weise dargestellt. Aus 10 g Pyrocoll erhielten wir 13 g reines Perchlorpyrocoll. 10 g Perchlorpyrocoll geben ferner nach nochmaliger Behandlung mit Phosphorchlorid 6.5 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls. Wir haben überdies beobachtet, dass bei dieser letzten Reaktion sich häufig gleichzeitig mit dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls kleine Mengen der Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$ bilden, die sich jedoch leicht in folgender Weise von einander trennen lassen. Man löst das Gemisch, das durch Krystallisation aus siedendem Eisessig schon gereinigt worden, in der Kälte in Aether und überlässt die Lösung in einem tiefen Krystallisationsgefäss der freiwilligen Verdunstung. Man erhält so leicht die grossen, würfelförmigen Krystalle des Perchlorids des Perchlorpyrocolls, die sich leicht auf mechanischem Wege von den abgeflachten Prismen der Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$ trennen lassen. Die kleineren Krystalle, die zurückbleiben, kann man leicht durch wieder-

¹⁾ Ciamician e Danesi, l. c.

holte Sublimation trennen. Das Perchlorid des Perchlorpyrocolls sublimirt sehr leicht bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur, während der andere Körper erst bei weit höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das
Perchlorid des Perchlorpyrocolls.

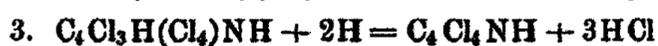
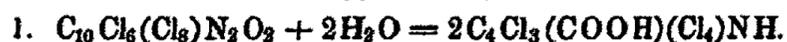
Um über die Constitution dieses Körpers in's Klare zu kommen, haben wir versucht, unter Vermeidung des Austritts von Stickstoff das Chlor theilweise zu eliminiren. Da uns vorher angestellte Versuche gezeigt hatten, dass bei Gegenwart von Alkali der Stickstoff in der Form von Ammoniak entweicht, so versuchten wir die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in saurer Lösung.

Man löst in der Wärme in einer tubulirten, mit Glasstopfen versehenen und mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung stehenden Retorte das Perchlorid des Perchlorpyrocolls in der nöthigen Menge Eisessig, giebt dann soviel Wasser hinzu, bis der Körper eben anfängt wieder herauszufallen und fügt endlich eine genügende Menge Zinkstaub hinzu. Es beginnt sofort eine lebhaftere Reaktion unter Entwicklung grosser Mengen von Kohlensäure. Nachdem man die Flüssigkeit ca. 3 Stunden gelinde erhitzt hat, verdünnt man den Retorteninhalte mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Es geht ein sehr bald im Kühlrohr krystallinisch erstarrendes Oel über. Der neue Körper wird von dem wässrigen Destillat durch Filtration getrennt und letzteres, das noch bemerkenswerthe Mengen des festen Körpers gelöst enthält, wird noch ein zweites Mal mit Wasserdampf destillirt. Aus 6 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhält man so ca. 2 g des neuen Körpers, der sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium leicht durch Umkrystallisiren aus warmem Petroleumäther reinigen lässt. Nach einigem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man farblose Blättchen, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden			Berechnet für C_4Cl_4NH
C	23.68	—	—	23.41 pCt.
H	0.93	—	—	0.49 »
Cl	—	68.94	—	69.27 »
N	—	—	7.14	6.83 »
	100.64.			100.00 pCt.

Aus den Analysen geht hervor, dass die Verbindung, die aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch Einwirkung des Zinks und der Essigsäure entsteht, der Formel des Tetrachlorpyrrols, C_4Cl_4NH , entspricht, und wir glauben, dass es in Folge seiner Eigenschaften auch als solches aufgefasst werden muss.

Das Tetrachlorpyrrol schmilzt bei 110° unter Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, wenig in Wasser. Das beste Krystallisationsmittel ist warmer Petroleumäther, aus dem es beim Erkalten in manchmal einigen Centimeter langen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist sehr flüchtig und hat einen charakteristischen Geruch, ähnlich dem des Dampfes von Tetrajodpyrrol oder dem einer kochenden Lösung der Trichlorcarbopyrrolsäure; auch an Tribromphenol erinnert er etwas. Das Tetrachlorpyrrol ist überaus veränderlich, nach kurzer Zeit wird es schmutzig braun und in wenig Tagen ist es in eine schwarze verkohlte Masse verwandelt; es verhält sich wie eine schwache Säure; seine wässerige oder verdünnte, alkoholische Lösung röthet blaues Lacmuspapier schwach; es löst sich leicht in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und fällt unverändert auf Zusatz einer Säure wieder heraus. In Ammoniak gelöst, giebt es mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Es widersteht der Einwirkung kochender Salzsäure; von Salpetersäure wird es vollständig oxydirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Tetrachlorpyrrol eine charakteristische Reaction, mit deren Hülfe man die geringsten Spuren davon entdecken kann. Es löst sich in dieser Säure bei gelindem Erwärmen mit intensiv rothbrauner Farbe; fügt man jetzt einige Tropfen Wasser hinzu, so erhält man eine schön violette Färbung; ein Ueberschuss von Wasser erzeugt dagegen eine grüne Fällung (oder Färbung), die sich in Kalihydrat mit intensiv orangegelber Farbe löst. Das Tetrachlorpyrrol widersteht der Einwirkung des Natriumamalgams und des kochenden Kalihydrats mit Zinkstaub. — Die Bildung des Tetrachlorpyrrols aus dem Körper $C_{10}Cl_6N_2O_2$ berechtigt uns zu der Annahme, dass besagter Körper noch ein Derivat des Pyrrols sei, und wir ihn als Perchlorid des Perchlorpyrocolls aufzufassen haben. Wir denken uns, dass bei der beschriebenen Reaction in der ersten Phase des Processes bei der Einwirkung der verdünnten Essigsäure eine Umwandlung des Perchlorids, des Perchlorpyrocolls in das Tetrachlorid der Trichlorcarbopyrrolsäure, $C_4Cl_3(COOH)(Cl_4)NH$, statt hat, und das letztere sofort in Kohlensäureanhydrid und das Tetrachlorid des Trichlorpyrrols zerfalle, welches seinerseits wieder vom nascirenden Wasserstoff in Tetrachlorpyrrol umgewandelt wird.



oder:



Einwirkung von Wasser auf das Perchlorid des
Perchlorpyrocolls.

Wird das Perchlorid des Perchlorpyrocolls mit Wasser in geschlossenen Röhren auf ca. 130° erhitzt, so zersetzt es sich in Ammoniak, Kohlensäure, Chlorwasserstoff und in einen stickstofffreien Körper, die α -Dichloracrylsäure, die von Bennet und Hill¹⁾ aus der Mucochlorsäure erhalten wurde.

Nach dem Erhitzen von 4 g des Körpers $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$ mit ca. 20 g Wasser während 6 Stunden in geschlossenen Röhren auf 130°, erhält man eine völlig klare Lösung. Beim Öffnen der Röhren entwickelt sich ein Gas, das sich leicht als Kohlensäure zu erkennen giebt. Die Flüssigkeit, die mit Aether behandelt wurde, giebt an diesen die α -Dichloracrylsäure ab, während die wässrige Lösung noch freie Chlorwasserstoffsäure, Salmiak und geringe Spuren eines organischen Körpers, die wir vernachlässigt haben, erhält. — Die Säure, welche nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt und die einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde, hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der von Bennet und Hill beschriebenen α -Dichloracrylsäure. Sie bildet kleine, in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösliche Prismen; in Benzol und in kaltem Schwefelkohlenstoff dagegen ist sie nur sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 85 bis 86°.

	Gefunden		Berechnet für $C_3Cl_2H_2O_2$
C	25.77	—	25.53 pCt.
H	1.61	—	1.42 »
Cl	—	50.09	50.35 »

Auch das Baryt- und Silbersalz der von uns erhaltenen Säure besitzen genau die von den beiden englischen Forschern angegebenen Eigenschaften.

Das Barytsalz krystallisirt in Schüppchen, die 1 Molekül H_2O enthalten, welches sie unter 100° verlieren.

Wasserbestimmung: Gefunden H_2O 3.99; berechnet für $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$ 4.14 pCt. H_2O .

Barytbestimmung: Gefunden Ba 32.99 pCt.; berechnet für $(C_3HCl_2O_2)_2Ba$ 32.85 pCt. Ba.

Das Silbersalz wurde in Form von langen, feinen Nadeln erhalten, die sich aus Wasser, ohne Veränderung zu erleiden, umkrystallisiren lassen.

Gefunden Ag 43.22; berechnet für $C_3HCl_2O_2 \cdot Ag$ 43.55 pCt. Ag.

¹⁾ Diese Berichte XII, 655.

Die Umwandlung des Perchlorids des Perchlorpyrocolls durch Wasser in die α -Dichloracrylsäure kann man durch folgende Gleichung darstellen:



Einwirkung verdünnter Essigsäure auf das Perchlorid des Perchlorpyrocolls.

Die Zersetzung, welche das Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch die Einwirkung von Wasser bei 130° erleidet, ist eine zu tiefe, um theoretische Betrachtungen daran knüpfen zu können, obwohl die Bildung einer Säure, die man auf ähnliche Weise aus der Pyroschleimsäure erhält, sehr bemerkenswerth ist.

Wir haben daher die Produkte, die sich bei einer gemässigten Reaktion bilden, wenn man anstatt des Wassers bei 130° eine kochende verdünnte Essigsäurelösung anwendet, näher untersucht.

Man erhitzt in einer Retorte, wie wir das oben schon näher angegeben haben, 5 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls, gelöst in der nöthigen Menge Eisessig, und fügt dann zu der kochenden Lösung so viel Wasser, bis eine bleibende Fällung eben einzutreten anfängt. Nach kurzer Zeit macht sich eine reichliche Kohlensäureentwicklung bemerkbar, welcher dann eine Entwicklung von Chlorwasserstoff folgt. Nach ca. vierstündigem Kochen ist keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken; man destillirt den Retorteninhalte aus dem Wasserbade im luftverdünnten Raum und bekommt so einen Rückstand, der aus leicht gelb gefärbten Blättchen besteht. Aus heissem Wasser einige Male umkrystallisirt, erhält man nach dem Abkühlen weisse, nadelförmige, 1 bis 2 cm lange Krystalle, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

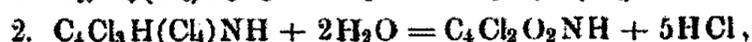
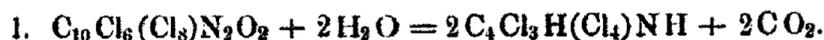
		Gefunden		Berechnet für $C_4Cl_2O_2NH$
C	28.74	—	—	28.91 pCt.
H	1.11	—	—	0.60 »
Cl	—	42.68	—	42.77 »
N	—	—	8.67	8.43 »

Die Formel $\text{»}C_4Cl_2O_2NH\text{«}$ stimmt mit der von Dichlormaleimid oder Dichlorfumarimid überein, und in der That verhält sich der Körper auch wie ein Imid, indem er leicht eine Silber- und eine Argentammoniumverbindung giebt. Mit Kalihydrat gekocht, entwickelt er Ammoniak und verwandelt sich in eine zerfliessliche Säure. Der neue Körper schmilzt bei 179°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; aus kochendem Wasser, in dem er reichlich löslich ist, krystallisirt er beim Erkalten in langen, weissen Nadeln. Seine wässrige Lösung giebt auf Lacmuspapier eine sehr schwach

saure Reaktion. Mit Silbernitrat giebt eine wässrige Lösung nach einiger Zeit eine aus kleinen Nadeln bestehende Fällung. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erhält man sofort einen weissen Niederschlag. Die Argentammoniumverbindung ist löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln.

Gefunden Ag 37.60; berechnet für $C_4Cl_2O_2NAgNH_3$ 37.24 pCt.

Die Bildung eines Imids von der Formel $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$ aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch die gemässigte Einwirkung des Wassers lässt sich durch folgende Gleichungen erklären:



oder:



Die kleine Menge an Material, über die wir in Folge der langwierigen Darstellung des Pyrocolls verfügten, gestattete uns nicht direkt den Körper $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$ näher zu studiren; da wir jedoch von der Annahme ausgingen, es mit einem Dichlormaleï- oder Dichlorfumarimid zu thun zu haben, so haben wir versucht, da keiner dieser beiden Körper bisher bekannt war, sie uns durch Einwirkung von Chlor auf Succinimid darzustellen.

Durch 50 g trockenes Succinimid, das sich in einem Literkolben in einem auf 160° erhitzten Oelbad befindet, lässt man vermittelst eines Rohres, das in die geschmolzene Masse taucht, einen langsamen Strom trockenen Chlorgases streichen. Es beginnt sofort eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach circa 20 Stunden unterbricht man das weitere Einleiten. Es ist vortheilhaft, das weisse krystallinische Produkt, das zum weitaus grössten Theil an den Wänden des Kolbens haftet, getrennt von dem geringen geschmolzenen Rückstand zu behandeln, der am Boden des Kolbens eine braune harzige Masse bildet. Man zerbricht vorsichtig den Kolben, behandelt das Sublimat mit Wasser und zieht mit Aether aus. Den Aetherextrakt krystallisirt man aus heissem Wasser um. Die durch das Kochen intensiv gelb gewordene, die Haut stark färbende Lösung setzt nach dem Erkalten eine reichliche aus Nadeln und Blättchen bestehende Krystallisation ab. Es gelingt sehr leicht diese beiden Substanzen von einander zu trennen. Nach 2- bis 3maligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man den in Nadeln krystallisirenden Körper für sich, während der andere in den Mutterlaugen gelöst sich befindet. Der so erhaltene Körper (13 g aus 50 g Succinimid) krystallisirt in weissen, manchmal 10—15 cm langen Nadeln, schmilzt bei 179° und ist in Allem identisch mit der oben beschriebenen aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhaltenen Verbindung.

	Gefunden		Ber. für $C_4Cl_2O_2NH$
C	28.94	28.88	28.91 pCt.
H	1.01	0.79	0.60 »
Cl	—	—	42.77 »

Mit Silbernitrat giebt der Körper eine krystallinische Fällung; wenn man seine Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, erhält man die aus kleinen weissen Nadeln bestehende Argentammoniumverbindung:

	Gefunden		Ber. für $C_4Cl_2O_2NNH_3Ag$
Ag	37.50	—	37.24 pCt.
N	—	9.80	9.65 »

Die Mutterlaugen, aus denen der oben beschriebene Körper erhalten wurde, enthalten noch einen in Wasser leichter löslichen, in Blättchen krystallisirenden Körper. Um ihn zu gewinnen, behandelt man die Mutterlaugen mit Aether und krystallisirt den Aetherrückstand aus Chloroform um, bis man einen nahezu constanten Schmelzpunkt erhält. Die noch etwas gelblich gefärbte Substanz wird durch Sublimation weiter gereinigt und bildet so grosse, farblose, glänzende, bei 131° schmelzende Blättchen. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie ein Monochlorfumarimid (oder Monochlormaleimid).

	Gefunden		Ber. für C_4ClHO_2NH
C	36.23	—	36.50 pCt.
H	1.69	—	1.52 »
Cl	—	26.99	26.99 »

Die Verbindung ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und in heissem Chloroform. Mit Silbernitrat giebt sie nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung; mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht sofort ein aus kleinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag. Sie ist flüchtig und ihr Dampf hat einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch. Behandelt man die Verbindung von Neuem mit Chlor in der oben beschriebenen Weise, so erhält man bei 179° schmelzendes Dichlormaleimid. Wir beabsichtigen das Studium der Einwirkung der Halogene auf das Succinimid unter den verschiedenen Bedingungen fortzusetzen.

Einwirkung von Kalihydrat auf das Imid $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$.

Beim Kochen des Imids mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine zertliessliche Säure. Man setzt das Kochen bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung fort und zieht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Aether aus. Der Aetherextrakt stellt eine farblose, zähe Flüssigkeit dar, die über Schwefelsäure gestellt fest wird und eine krystallinische, weisse Masse bildet, welche

aber, an die Luft gebracht, sogleich wieder zerfliesst. Die neue Säure ist sehr löslich in Aether und Alkohol, ganz unlöslich dagegen in Benzol, auch in der Wärme. Erhitzt man sie in einem Röhrchen, so erhält man ein Sublimat, das sich verhältnissmässig langsam in Wasser wieder löst. Die wässrige Lösung der neuen Säure giebt mit Silbernitrat eine weisse krystallinische Fällung. Sind die Lösungen verdünnt, so erhält man das Silbersalz in feinen Nadeln. Der Säure kommt die Formel $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_4$ zu, wie die Analyse des Silbersalzes beweist.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$
Ag	53.77	54.14 pCt.

Das Silbersalz ist löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. Beim Erhitzen verpufft es sehr lebhaft.

Die Verbindung, die sich aus der Säure $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_4\text{H}_2$ beim Erhitzen bildet, ist das entsprechende Anhydrid. Um es zu erhalten, destillirt man die Säure aus einem Retörtchen in einem Kohlensäurestrom. Zu Anfang geht eine wässrige Säurelösung über, später destillirt unter theilweiser Sublimation eine Substanz, die im Hals der Retorte erstarrt und die man weiter durch Sublimation reinigen kann. Sie bildet farblose, bei $119-120^\circ$ schmelzende Blättchen und ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Wasser löst sie sich langsam, indem sie von Neuem in die Säure übergeht. Bei der Analyse wurde

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$
C	28.53	— 28.74 pCt.
H	0.41	— »
Cl	— 42.45	42.51 »

Das Verhalten und die Zusammensetzung der von uns beschriebenen Säure ähneln so jenem der Dibrommaleinsäure, die man aus der Mucobromsäure¹⁾ erhält, dass man wohl mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass unsere Verbindung eher eine Dichlormaleinsäure als eine Dichlorfumarsäure sei; aus demselben Grunde glauben wir auch das Imid $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$ als Dichlormaleinimid aufzufassen zu müssen.

Wir bemerken hier kurz noch, dass die oben erwähnte zerfliessliche Säure, welche aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch Kochen mit Kalihydrat²⁾ erhalten wurde, grösster Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit der oben beschriebenen. Eine Analyse des Körpers, den man durch Sublimation aus der Säure erhält, die seiner Zeit ausgeführt, aber nicht veröffentlicht wurde, gab Zahlen, welche

¹⁾ Hill, diese Berichte XIII, 736.

²⁾ Ciamician und Danesi, l. c.

mit den für das Anhydrid der Dichlormaleinsäure berechneten genügend übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4Cl_2O_3$
C	28.49	28.75 pCt.
H	0.50	—

Einwirkung von Wasser auf Dichlormaleinimid.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch gemässigt Einwirken von Wasser sich in Dichlormaleinimid verwandelt. Es blieb also noch übrig zu sehen, ob diese letztere Verbindung mit Wasser unter Druck erhitzt, Dichloracrylsäure gäbe, und ob dieselbe identisch sei mit der auf dieselbe Weise aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhaltenen.

Wir erhitzen 2 g Dichlormaleinimid mit 20 g Wasser während circa 8 Stunden auf 125° . Beim Oeffnen der Röhre bemerkten wir eine starke Kohlensäureentwicklung. Den gelb gefärbten, ein wenig ausgeschiedene Kohle enthaltenden Röhreninhalt filtrirten wir und behandelten das sauer reagirende Filtrat mit Aether. Der Aetherextrakt, aus Wasser umkrystallisirt, stellt eine in kleinen Prismen krystallisirende, bei $85-86^\circ$ schmelzende Säure dar, die alle Eigenschaften der α -Dichloracrylsäure von Bennet und Hill, und der aus dem Pyrocoll von uns erhaltenen Säure besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Cl_2O_2$
C	25.54	25.53 pCt.
H	1.69	1.42 »
Cl	— 50.00	50.37 »

Das Silbersalz, in den charakteristischen langen feinen Nadeln krystallisirend gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3Cl_2HO_2Ag$
Ag	43.48	43.55 pCt.

In der wässrigen mit Aether erschöpften Flüssigkeit ist es leicht Salmiak nachzuweisen. Die Hauptreaktion geht sicher in folgendem Sinne vor sich:



Die beobachtete Bildung von Chlorwasserstoffsäure ist durch eine Nebenreaktion bewirkt, welche auch wohl der Grund für die oben erwähnte kohlige Ausscheidung ist.

Synthese des Tetrachlorpyrrols.

Die leichte Umwandlung des Perchlorids des Perchlorpyrocolls in Dichlormaleinimid brachte uns auf den Gedanken, die umgekehrte

Reaktion, d. h. die Synthese des Tetrachlorpyrrols aus dem Imid, mit Hilfe von Phosphorpentachlorid zu versuchen, was uns auch wirklich auszuführen gelungen ist. Je 3 g Imid wurden mit 12 g Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren während 8 Stunden auf circa 160° erhitzt. Der Inhalt derselben, der neben unverändertem Phosphorchlorid aus einer in der Regel roth gefärbten Flüssigkeit besteht, wird in Wasser gegossen und sodann mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht ein schweres Oel von stechendem, an Campher erinnerndem Geruch über, das zum Theil eine halb feste Masse nach längerem Stehen bildet. Der Destillationsrückstand ist gelb gefärbt und enthält ausser ein wenig Harz unverändertes Imid und eine geringe Menge von Dichlormaleinsäure. Das Gesamtdestillat wurde mit Aether behandelt und der Aetherrückstand, der eine ölige, von wenigen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit darstellt, ohne weitere Reinigung und ohne dass wir uns um seine Zusammensetzung weiter gekümmert hätten, in Eisessig gelöst und der Lösung sodann Wasser und Zinkstaub in genügender Menge hinzugefügt. Es beginnt sofort eine lebhafte Reaktion. Nach 2 stündigem gelindem Erhitzen verdünnt man mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Es geht ein Oel über, das im Kühlrohr sofort krystallinisch erstarrt, und das von der Destillationsflüssigkeit getrennt, getrocknet und aus Petroleumäther umkrystallisirt, kleine farblose Blättchen bildet, die bei 110° unter Zersetzung schmelzen, und alle Eigenschaften des aus dem Pyrocoll von uns erhaltenen Tetrachlorpyrrols besitzen.

	Gefunden	Berechnet für C ₄ Cl ₄ NH
C	23.68	23.41 pCt.
H	0.78	0.49 »

Bisher haben wir noch nicht das Chlor aus dem Tetrachlorpyrrol eliminiren können. Wir gedenken das Studium dieses Körpers fortzusetzen.

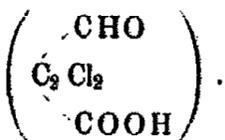
Schlussbemerkungen.

Die Resultate vorstehender Uetersuchung können von zwei Seiten aus betrachtet werden. Einmal können sie dazu dienen, die Analogie der Carbopyrrolsäure (resp. ihres Anhydrids) mit der Brenzschleimsäure hervorzuheben, andererseits stellen sie das Pyrrol und seine halogenirten Derivate in direkte Beziehung zum Imid der Maleinsäure (oder Fumarsäure). Das Pyrocoll, welche Strukturformel man ihm auch geben mag, verhält sich wie ein Anhydrid (mit doppelter Formel) der Carbopyrrolsäure, und die Formel



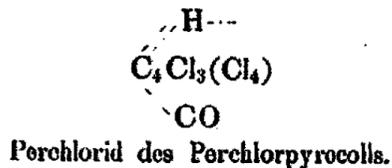
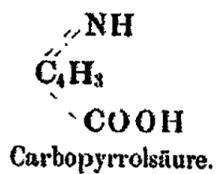
ist fast unabhängig von irgend einer Hypothese.

Es ist bekannt, dass die Brenzschleimsäure durch einen Ueberschuss von Chlor bei Gegenwart von Wasser sich in Mucochlorsäure verwandelt; letztere ist aber nach den Untersuchungen von Hill nichts anderes als der Halbaldehyd der Dichlormaleinsäure:



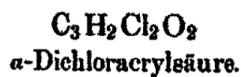
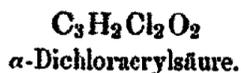
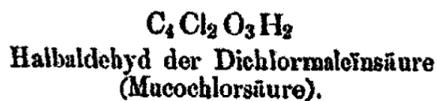
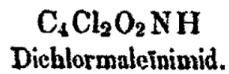
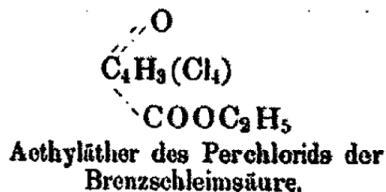
Ferner ist auch von Bennet und Hill bewiesen, dass die Mucochlorsäure mit Kalihydrat sich in α -Dichloracrylsäure und Ameisensäure spaltet.

Diese Umwandlungen der Brenzschleimsäure haben eine grosse Analogie in der von uns beschriebenen Zersetzungsweise des Pyrocolls, und wir glauben, dass die beifolgende Zusammenstellung dieser Substanzen nicht ohne Interesse sein werde.



?

?



Wir glauben, dass das Malein- oder Fumarimid von grosser Wichtigkeit für die direkte Synthese des Pyrrols ist, und sind damit beschäftigt, dahin zielende Experimente anzustellen.

Roma. Istituto chimico.

484. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Triamidophenols.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. September.)

Man hat bisher nicht mehr als 3 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Amidogruppen ersetzen können. In der Absicht zu amidreicheren Abkömmlingen zu gelangen, reducirte ich Trinitranilin. Salkowski,¹⁾ der diesen Versuch bereits ausgeführt hat, erhielt statt des erwarteten Tetramidobenzols Diamidooxyphenol. Da alle Polyamidobenzole Körper von äusserst subtilen Eigenschaften sind, so glaubte ich, den Salkowski'schen Versuch unter Anwendung grösserer Vorsichtsmassregeln wiederholen zu sollen. Pikramid wurde mit Zinn und Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen; es löst sich mit dunkel rothbrauner Farbe auf und Wasser bringt nach einiger Zeit keinen Niederschlag mehr hervor. Leitet man nun durch die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit einen Strom trocknen Salzsäuregases, so scheidet sich ein krystallinischer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, welcher in Wasser und Salzsäure leicht löslich ist und wohl das Salz eines Tetramidobenzols darstellt, zumal er die für Polyamidobenzole charakteristische Dunkelfärbung mit Eisenchlorid zeigt. Der Körper oxydirt sich indess so schnell, indem er sich dabei dunkler und dunkler färbt, dass an eine Isolirung zur Analyse nicht zu denken war. Ebenso wenig wollte es gelingen, nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das salzsaure Salz rein zu gewinnen; es hinterblieb nur eine schwarzbraune schmierige Masse.

Ich wählte nun das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure, Triamidophenol, zum Ausgangspunkt meiner Amidirungsversuche. Heintzel²⁾ isolirte das salzsaure Triamidophenol aus dem Zinndoppelsalz, indem er das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernte und aus dem Filtrat des Schwefelzinns das Chlorhydrat mit rauchender Salzsäure ausfällte. Durch eine kleine Veränderung dieser Methode vermeidet man das (oft Tage lang dauernde) Durchleiten von Schwefelwasserstoff und das lästige Abfiltriren grosser Massen Zinnsulfür und die Operation verkürzt sich auf wenige Stunden. Man scheidet aus der wässerigen Lösung des Zinndoppelsalzes das Zinn mittelst Zinklech aus, was innerhalb einiger Minuten geschehen ist und setzt zu der vom Metall abgegossenen Flüssigkeit das 3—4fache Volum rauchender Salzsäure. Das freie Triamidophenolchlorhydrat scheidet sich in rein weissen Blättern aus. Den exakten Angaben Heintzel's habe ich nur hinzuzufügen, dass die Blaufärbung, welche Eisenchlorid in Triamidophenol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 261.²⁾ Journ. f. pr. Chemie 1867.

lösungen hervorbringt, auch durch Kaliumbichromat, durch Chlor, durch Brom und cyansaures Kalium erzeugt wird.

Meine Absicht ging dahin, das Triamidophenol zu acetyliren, dann zu nitriren, zu reduciren, wieder zu acetyliren u. s. fort, bis ich so schrittweise bis zum acetylirten Pentamidophenol gelangte, dessen Hydroxyl durch Amid zu substituiren war. Zum Schluss sollten die Acetylgruppen durch Salzsäure entfernt werden.

Das freie Triamidophenol hat bisher nicht isolirt werden können; deshalb wurde das salzsaure Salz, mit der gleichen Gewichtsmenge entwässerten Natriumacetats gemengt, zum Acetyliren verwandt. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid färbt sich die Masse tiefblau und erhitzt sich stark. Nachdem so lange gekocht worden war, bis sie lehm Braun geworden, wurde das überschüssige Anhydrid unter wiederholtem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, dem Rückstand mit kaltem Wasser salzsaures und essigsaures Natrium entzogen und das Ungelöste aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise weisse Blättchen, welche sich in Benzol und Aceton sehr wenig, leichter in heissem Alkohol und Wasser, am leichtesten in Eisessig lösen. Sie schmelzen bei 263° unter Zersetzung und färben sich schon gegen 250° dunkelbraun. Starke Säuren, ebenso fixe Alkalien und Ammoniak nehmen sie leicht auf; Essigsäure scheidet sie aus der alkalischen Lösung wieder aus. Kochen mit Salzsäure oder auch längere Digestion damit in der Kälte verseift die Acetverbindung zu Triamidophenol, wie man an der Farbenreaktion mit Eisenchlorid leicht verfolgen kann, welche der acetylirte Körper nicht zeigt. Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass die 3 Amidgruppen acetylirt worden sind.

	NHC ₂ H ₃ O (2)
C ₆ H ₂	NHC ₂ H ₃ O (4)
	NHC ₂ H ₃ O (6)
	OH (1)
Berechnet	Gefunden
N 15.85	15.89 pCt.

Dass die Hydroxylgruppe beim Acetyliren intakt geblieben ist, zeigen ausser der Analyse auch die phenolartigen Eigenschaften des Körpers, welche die Richtigkeit der Heintzel'schen Angaben gegenüber denjenigen von Lautemann,¹⁾ Beilstein²⁾ und Gauhe³⁾ be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 244.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 90. Journ. f. pr. Chem. 101, 303. Ein ähnlicher Irrthum begegnete Gauhe, Ann. Chem. Pharm. 147, 66, indem er das Reduktionsprodukt des Dinitrophenols für Phenylendiamin ansprach, während Homilian (diese Berichte VIII, 768) es als Diamidophenol charakterisirte.

stätigen, die das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure für Triamidobenzol, nicht für Triamidophenol hielten. Ueberraschend ist übrigens, dass sich während des Acetylirens kein Wasser abgespalten hat unter Bildung eines Anhydrokörpers, da sich eine Acetamidogruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe befindet.

Behufs Nitrirung wurde das Triacettriamidophenol in kleinen Portionen in rothe, rauchende Salpetersäure bei 0° eingetragen; es löst sich mit indigblauer Farbe auf. Man giesst auf Eis und lässt einige Zeit stehen; es scheidet sich allmählich ein flockiger, krystallinischer Niederschlag von rothbrauner Farbe aus. Derselbe wird mit verdünnter Soda, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält ihn so in glänzenden, goldgelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen vom Schmp. 268°, welche sich in Alkohol und Wasser schwierig, leichter in Eisessig lösen; englische Schwefelsäure nimmt sie mit rothvioletter Farbe auf. Die Analyse führte zu der unerwarteten Formel $(C_5H_5NO_2)_n$.

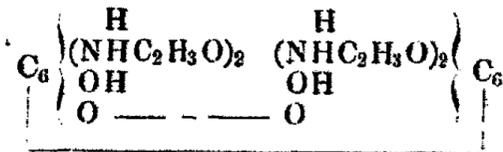
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	54.05	54.30	54.32	53.94 pCt.
H	4.50	4.65	4.50	4.60 »
N	12.61	13.00	13.02	— »

Aus dem niedrigen Stickstoffgehalt ersieht man, dass Nitrirung nicht stattgefunden hat. Der Körper wird durch Zinn und Salzsäure oder Eisessig zu einem farblosen Produkt reducirt. Da dies auch durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff in der Kälte bewirkt wird und das weisse Reduktionsprodukt durch die gelindesten Oxydationsmittel wie verdünnte Salpetersäure, Eisenchlorid, augenblicklich in die goldgelben Blättchen zurückverwandelt wird, die alkoholische Lösung sogar schon durch die Luft, so war es wahrscheinlich, dass der scheinbare Nitrokörper ein Chinon war. In diesem Falle musste die Bildung des Oxydationsproduktes aus Triacettriamidophenol auch durch andere Agentien als rothe rauchende Salpetersäure erfolgen. Dies zu prüfen erhitzte ich die Eisessiglösung des Phenols mit der berechneten Menge chromsauren Kalis und verdünnter Schwefelsäure; nach dem Erkalten krystallisirten goldgelbe Blättchen vom Schmp. 268° aus, identisch mit den oben beschriebenen; auch diese wurden analysirt:

	Ber. f. $(C_5H_5NO_2)_n$	Gefunden
N	12.61	12.83 pCt.

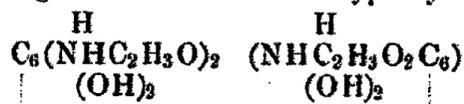
Die Oxydation des Triacettriamidophenols erfolgt schon durch ganz verdünnte Salpetersäure, sogar durch Eisenchlorid in der Kälte; am besten stellt man das Chinon dar durch Auflösen des Phenols in wenig Salzsäure und Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung; nach kurzem Stehen, schneller bei gelindem Erwärmen erfüllt sich die

Flüssigkeit mit glänzenden gelben Blättchen. Dieselben zeigen ausser den Eigenschaften eines Chinons auch diejenigen eines Phenols, da sie sich leicht in Alkalien auflösen und beim Neutralisiren wieder ausscheiden; diese Thatsachen lassen in Verbindung mit den analytisch gefundenen Zahlen nur die Formel $C_{20}H_{20}N_4O_8$ zu, die schematisch folgendermassen darzustellen ist:



Diese leichte Diphenylechinonbildung, welche eine Eigenthümlichkeit vieler polysubstituierter Phenole ist, hat nichts Ueberraschendes mehr, seitdem Hofmann¹⁾ den Pyrogalloldimethyläther zu Cedret und Nietzki²⁾ das Tolyldimethylhydrochinon zu Dioxymethylditolyechinon oxydirt hat. Merkwürdig bleibt immerhin, dass ein so schwaches Agens wie Eisenchlorid nicht nur 2 Benzolkerne zusammenschweisst und 2 Hydroxylen ihren Wasserstoff entzieht, sondern auch 2 Acetamidogruppen durch Hydroxyl ersetzt. Letzteren Vorgang habe ich auf verschiedene Weise zu verhindern gesucht, um zu einem Hexacetamidodiphenylmetachinon zu gelangen, in welchem — wie leicht einzusehen — die Stellung sämtlicher Substituenten bekannt wäre; allein ohne Erfolg.

Zur Darstellung des Tetracetamidodioxyphenylhydrochinons



suspendirt man das Chinon in Wasser und leitet durch die auf 100° erhitzte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis sich die rothgelben Krystalle in weisse Flocken umgewandelt haben. Man trennt sie durch verdünnten Alkohol vom gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel und gewinnt sie so in Form weisser, wawellitartig angeordneter Nadeln, welchen, wofern man die alkoholische Lösung nicht sorgfältig vor der Luft schützte, die gefärbten Blättchen des Chinons beigemischt sind.

Weder dem Chinon noch dem Hydrochinon lassen sich die Acetylgruppen entziehen, ohne dass die ganze Masse sich schwarz färbt und verharzt. Dass eine Verseifung mittelst Alkalien nicht ausführbar ist, war bei dem äusserst diffcilen Charakter der Polyamidoverbindungen vorauszusehen; aber selbst durch Kochen mit Salzsäure liess sich kein analysirbares Produkt isoliren. Durch die rothviolette Färbung bei Zusatz von Eisenchlorid und die Dunkelfärbung durch Ammoniak wurde wenigstens beim Hydrochinon constatirt, dass durch Salzsäure die Acetylgruppen herausgenommen worden waren.

¹⁾ Diese Berichte XI, 335.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 162.

435. C. Böttinger: Einführung von Phenolen in Keton säuren.
(Eingegangen am 8. September; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Brenztraubensäure und Pyrogallol: Dipyrogallopropionsäure.

In derselben Weise wie die Diphenopropionsäure lässt sich auch Dipyrogallopropionsäure bereiten. Zu ihrer Darstellung ist aber grössere Aufmerksamkeit und eine gewisse Erfahrung nothwendig, weil sie von der concentrirten Schwefelsäure angegriffen und in Anhydride umgewandelt wird. Das im Folgenden beschriebene Verfahren hat mir gute Ausbente geliefert.

In die stark abgekühlte Mischung von ca. 50 cem kalter, concentrirter Schwefelsäure und 3 cem Brenztraubensäure werden nach und nach 5 g Pyrogallol eingetragen. Gleich im Anfang des Eintrags tritt eine dunkelrothe Färbung auf; mit der Vermehrung des Zusatzes wird indessen die Flüssigkeit aufgehellt, gelb und etwas schaumig. Man entfernt sie aus dem Kältegemisch und lässt sie allmählich 15° warm und braunroth werden, wodurch sie die schaumige Beschaffenheit verliert und in Eiswasser eingetragen, eine rothgelbe Flüssigkeit liefert. Ist weniger gut gekühlt, mehr Schwefelsäure verwendet oder in grösserem Maassstabe gearbeitet worden, so scheidet sich eine rothe, breiige oder auch bröckliche Masse ab, welche in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist und von derselben abfiltrirt werden kann. Beim Auswaschen mit reinem Wasser löst sich indessen der grösste Theil des auf dem Filter gesammelten Stoffes wieder auf, der ebenso, wie die davon ablaufende Flüssigkeit und die vorhin erwähnte schwefelsäurehaltige Lösung die Eigenschaft besitzt, sich auf Zusatz von Alkalilösung intensiv blau zu färben. Da der mit dieser Eigenschaft ausgestattete Stoff sich sehr leicht in Essigäther löst, so wird mit demselben die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit ausgeschüttelt. Die gewonnene, prächtig rothe Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Essigäthers einen dunkelrothen Syrup, der sich in Wasser grösstentheils löst. Lässt man jedoch diese Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sie ein Pulver aus, welches in Wasser schwer aber nicht unlöslich ist, da es sich bei andauernder Behandlung mit demselben auflöst. Das öfters mit ziemlich viel Wasser behandelte und getrocknete Pulver bildet eine braunroth gefärbte Substanz, über welche weiter hinten berichtet wird.

Die von diesem Körper getrennte wässrige Lösung enthält die Dipyrogallopropionsäure. Die Lösung muss bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft werden, weil sich die Säure in höherer Temperatur, schon beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbade, unter Abgabe von Wasser anhydridisirt. Sie trocknet schliesslich zu einer

rissigen, rothen, harzglänzenden Masse aus, welche zerrieben, ein rothes, in kaltem Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver darstellt, das sich in Schwefelsäure und Salzsäure schwieriger löst als in Wasser, von Kochsalz aus der wässrigen Lösung gefällt wird. Es löst sich leicht in Eisessig, Aceton und Alkohol, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether und nicht in Chloroform. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Körper, wie weiter unten genauer gezeigt wird, färbt sich dunkel und schmilzt bei etwa 162°. Wird er mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so löst er sich unter geringer Verschmierung auf, beim Abkühlen fällt aus der Lösung ein in Wasser schwer aber vollständig lösliches rothes Pulver, welches sich in Natronlauge mit violetter Farbe auflöst.

Die Analyse des Körpers ergab die folgenden Resultate:

0.3108 g Substanz lieferten 0.6415 g CO₂, entsprechend 56.29 pCt. C und 0.133 g Wasser, entsprechend 4.75 pCt. H,

0.3627 g Substanz lieferten 0.7483 g CO₂, entsprechend 56.24 pCt. C und 0.1562 g Wasser, entsprechend 4.78 pCt. H,

woraus sich die Formel C₁₅H₁₄O₈, also die der Dipyrogallopropionsäure, welche C = 55.90 pCt. und H = 4.34 pCt. verlangt, berechnet. Der kleine Ueberschuss im Kohlenstoff, welchen die Analyse ergeben hat, ist zweifelsohne auf eine kleine Menge eines Anhydroderivates, welches der Dipyrogallopropionsäure beigemischt ist, zurückzuführen.

Dipyrogallopropionsaure Salze.

Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe, in verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe auf. Versetzt man die wässrige Lösung der Dipyrogallopropionsäure mit etwas Ammoniak, dann mit Chlorbaryum, Chlorealcium oder Kupfervitriol, so entstehen dunkelblau gefärbte Niederschläge. Silbersalpeter erzeugt eine schwarze Fällung. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, weil sich die gefällten Salze sonst, wenn auch langsam, unter Entfärbung oxydiren. Barytwasser, Kalkwasser fällen die Dipyrogallopropionsäure aus ihrer Lösung blau heraus. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung der Säure eine schwärzlich schmutzige Färbung hervor.

Das durchaus amorphe, bei 100° getrocknete, hierdurch dunkel, fast schwarz gewordene Barymsalz der Dipyrogallopropionsäure, welches sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht auflöst, wurde analysirt.

0.2917 g Substanz lieferten 0.086 g BaSO₄, entsprechend 17.33 pCt. Ba.

Die Formel (C₁₅H₁₃O₈)₂Ba verlangt 17.58 pCt. Ba.

Anhydridisirung.

Bereits oben wurde erwähnt, dass die Dipyrogallopropionsäure beim Erhitzen Zersetzung erleide. Wird die Säure auf 100° erwärmt, so spaltet sie Wasser ab, behält aber die rothe Farbe sowie die Löslichkeit in Wasser.

1.3637 g Substanz verloren bei dreistündigem Erhitzen auf 100° 0.6547 g Wasser, entsprechend 4.01 pCt. Wasser.

0.3111 g der getrockneten Materie lieferten bei der Verbrennung 0.6668 g Kohlensäure, entsprechend 58.45 pCt. C und 0.1231 g Wasser, entsprechend 4.39 pCt. Wasserstoff.

Unter der Voraussetzung, dass die Dipyrogallopropionsäure unter den angegebenen Bedingungen ein Molekül Wasser verloren hätte, müsste der Gewichtsverlust 5.59 pCt. betragen. Der anhydride Körper würde aber auch 59.21 pCt. Kohlenstoff und 3.94 pCt. Wasserstoff enthalten.

Die in der Analyse gefundenen, mit einander harmonirenden Zahlen zeigen, dass die Dipyrogallopropionsäure bei 100° grösstentheils in ein Anhydrid, $C_{13}H_{12}O_7$, umgewandelt wird, welches selbst aber in höherer Temperatur Wasser abzuspalten vermag. Wird Dipyrogallopropionsäure nämlich andauernd auf 155° erhitzt, so färbt sie sich dunkel, fast schwarz, frittet zusammen und ist mit vielen Kügelchen, welche zweifelsohne geschmolzen waren, durchsetzt. Die erkaltete Masse besitzt zerrieben braunrothe Farbe, löst sich nicht mehr in kaltem Wasser und theilweise auch nicht in heissem Wasser und in Essigäther, aber in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe vollständig auf.

1.802 g Dipyrogallopropionsäure verloren beim Erhitzen auf 155° in 5 Stunden 0.186 g Wasser, entsprechend 10.32 pCt Wasser.

Dieser Gewichtsverlust entspricht nicht ganz dem Werth, welcher sich berechnet unter der Voraussetzung, dass die Dipyrogallopropionsäure zwei Moleküle Wasser abgespalten hätte, nämlich 11.18 pCt.

Tiefer in das Molekül der Dipyrogallopropionsäure greift concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur ein. Ca. 1.5 g Dipyrogallopropionsäure wurden vier Stunden mit ca. 10 ccm concentrirter Salzsäure auf 210° erhitzt. Die ursprünglich durch aufgelöste Substanz scharlachroth gefärbte Salzsäure erwies sich nach beendetem Versuch entfärbt und erfüllt mit einer schwarzen, kohleähnlichen Substanz. Die Röhre öffnete sich unter Druck, indem Kohlensäure entwich. Der gut mit Wasser ausgewaschene, schwarze Körper löst sich nicht in siedendem Wasser, Essigäther u. s. w. oder in Ammoniak. Seine Analyse ergab folgende Werthe:

0.198 g Substanz lieferten 0.5045 g Kohlensäure, entsprechend 69.49 pCt. C und 0.064 g Wasser, entsprechend 3.59 pCt. H,

die mit Ausnahme des Wasserstoffs zur Formel $C_{14}H_{10}O_4$, welche 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H verlangt, passen. Zweifelsohne ist der Körper sehr complicirt zusammengesetzt. Bemerkenswerth ist, dass er sich bromiren lässt und dass sich das Bromderivat in verdünnter Natronlauge mit brauner Farbe auflöst.

Aetherificirung.

Wenn ein Gemisch von Dipyrogallopropionsäure, Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° erhitzt wird, verschwindet die blaue Farbe und entsteht eine klare braune Lösung, in welcher Jodkalium suspendirt ist. Die Röhre öffnete sich mit starkem Druck, welcher durch erzeugten Methyläther hervorgerufen wurde. Der mit Wasser und etwas Salzsäure versetzte Röhreninhalt schied ein braun gefärbtes Pulver ab, welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade zusammenschmolz. Das mit Wasser gewaschene, nicht weiter gereinigte Pulver wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 210° erhitzt und verwandelte sich hierdurch unter Abspaltung von Methyl und Kohlensäure in einen schwarzen Stoff. Die Röhre öffnete sich mit starkem Druck. Das entweichende Gas brannte mit grünem Saum. Nach demselben Verfahren wurde der Aethyläther bereitet.

Acetylirung.

Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in Essigsäureanhydrid und reagirt damit unter Abspaltung von Wasser schon beim Erwärmen im offenen Gefäss. Zur Darstellung der Acetylderivate kocht man die Lösung ca. 2 Stunden und giesst sie hernach in Aether, wodurch zwei Produkte von einander getrennt werden, von welchen das eine in dem Gemisch der Flüssigkeit mit Aether leicht löslich ist, das andere in kleinerer Menge entstandene darin aber ganz unlöslich ist. Zu diesem Verfahren leitete mich die Beobachtung, dass das Produkt der Acetylirung der Dipyrogallopropionsäure lange Zeit flüssig oder wenigstens teigartig bleibt, wenn die Reaktionsflüssigkeit direkt in Wasser eingetragen wird und dass es hierbei Essigsäure verliert. Verbringt man z. B. die mit Wasser andauernd gewaschene, teigartige Masse in den Exsiccator, so behält sie ihre Beschaffenheit lange Zeit bei, haucht aber ständig Essigsäureanhydrid aus. Das endlich, namentlich bei nachheriger Behandlung mit Wasser leicht erstarrende Produkt bildet ein grauweisses, stark elektrisches Pulver, welches sich in Aether nur theilweise auflöst, beim Erhitzen schmilzt, Essigsäure entbindet, hernach stark aufbläht und verkohlt.

Das mittelst Aether abgeschiedene Acetylderivat ist von braun-gelber Farbe und zersetzt sich erst um 200° völlig.

0.2785 g Substanz lieferten 0.1273 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 35.42 pCt. Acetyl.

Die Hauptmenge des Produktes der Acetylierung, welches beim Eintragen der Flüssigkeit in Aether in Lösung geht, wurde nach dem Verjagen des Aethers und des überschüssigen Essigsäureanhydrides mit Wasser behandelt und in Form eines grauen Pulvers gewonnen, welches bei 105° zusammensintert und bei ca. 110° zu einer klaren rothgelben Flüssigkeit zerfließt. In getrocknetem Zustande löst sich diese Acetverbindung nicht mehr leicht in Aether; wie die vorhin beschriebene Substanz löst sie sich aber leicht in Alkohol, zerfließt in Essigäther, leicht in verdünnter Natronlauge, aber nicht in verdünnten, kohlen-sauren Alkalien.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Resultaten:

0.7274 g Substanz lieferten 0.2152 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 22.92 pCt. Acetyl. Die Magnesia färbte sich bei der Bestimmung des Acetyls intensiv violett.

0.2808 g Substanz lieferten 0.6076 g CO_2 , entsprechend 59.01 pCt. C und 0.1202 g Wasser, entsprechend 4.76 pCt. H.

Die gefundenen Werthe führen zur Formel $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$, welche 58.76 pCt. C und 4.64 pCt. H und 22.17 pCt. Acetyl verlangt. Zweifelsohne besitzt diese Acetverbindung, wie auch die vorhin beschriebene ein hohes Molekulargewicht. Die Letztere dürfte ein Tetraacetylderivat sein, welches 36.44 pCt. Acetyl verlangen würde. Es wurden gefunden 35.42 pCt. Acetyl.

Die Diacetylverbindung lässt sich leicht bromiren. Sie wird in Eisessig aufgelöst, die Lösung zur Mässigung der unter Erwärmung verlaufenden Reaction mit dem doppelten Volum Chloroform, hernach mit Brom versetzt, wonach lebhaft Bromwasserstoffsäure entbunden wird. Nach 20 stündiger Digestion wurde das Chloroform verjagt, der Eisessig mit viel Wasser verdünnt. Das sich abscheidende braune Pulver wurde mit Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt war, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt im Exsiccator, getrocknet. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Essigäther und gewöhnlichem Aether auf. Beim Erlützen verliert er Bromwasserstoff und Essigsäure.

0.2604 g Substanz lieferten 0.308 g Bromsilber, entsprechend 50.33 pCt. Brom.

Die Formel $C_{15}H_5Br_5(C_2H_3O)_2O_7$ würde 51.09 pCt. Brom verlangen.

Bromirung.

Zur Bromirung löst man die Dipyrogallopropionsäure in Eisessig, setzt zunächst Chloroform, hernach Brom zu. Sie verwandelt sich hierdurch in ein Gemenge von Pentabrom- und weniger Tribromdipyrogallopropionsäure, welches in Wasser unlöslich ist, der Analyse nach 48.15 pCt. Brom enthält, ebenfalls in Alkohol und Essigäther leicht löslich ist, aber durch Behandeln mit Aether, in welchem sich nur die Pentabromverbindung leicht auflöst, zerlegt werden kann. Die Pentabromdipyrogallopropionsäure ist ein braunes, leicht schmelzendes Pulver, welches schon unter 100° reichlich Bromwasserstoffsäure verliert.

0.2843 g Substanz lieferten 0.3715 g AgBr, entsprechend 55.61 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{15}H_9Br_5O_8 : Br = 55.79$ pCt.

Die ein ebenfalls braunes Pulver bildende Tribromdipyrogallopropionsäure, welche beim Erhitzen unter Verlust von Bromwasserstoff ohne zu schmelzen verkohlt, wurde durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 110° in ein Acetylderivat übergeführt, welches sich in verdünnter Natronlauge mit brauner Farbe, schwer in Alkohol, nicht in Aether, aber leicht in Essigäther löst. Seine Farbe ist hellbraun, es schmilzt beim Erhitzen.

0.5085 g Substanz lieferten 0.0862 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13.13 pCt. Acetyl.

Die Formel $C_{15}H_9Br_3(C_2H_3O)_2O_7$ verlangt 13.6 pCt. Acetyl.

Schmelzen mit Kalihydrat.

Beim Eintragen der Dipyrogallopropionsäure in schmelzendes Kalihydrat entwickelt sich eine tief schwarze Farbe, welche ziemlich widerstandsfähig ist und erst nach einer Stunde einem Gelbweiss Platz macht. Die wässrige gelbe Lösung der Schmelze entbindet auf Zusatz von Schwefelsäure viel Kohlensäure, enthält keine flüchtige fette u. s. w. Säure, giebt aber an Aether zwei saure Stoffe in sehr kleiner Menge ab, welche verschiedene Löslichkeit in Wasser und die Eigenschaft besitzen, mit Eisenchlorid violette Färbung zu erzeugen. Die in Wasser schwer lösliche farblose Säure schmilzt nicht bei 235° , sublimirt aber bei dieser Temperatur bereits stark; sie sublimirt überhaupt ohne zu schmelzen. Die in Wasser mit gelber Farbe leicht lösliche Substanz wurde mit etwas Ammoniak und Silbersalpeter versetzt und hierdurch in einen lichtgelben, auch in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag verwandelt, welcher nach dem Trocknen im Exsiccator 54.09 pCt. Silber enthielt, also die Silbermenge, wie sie etwa dem Phenolsilber entsprechen würde (Äquivalentgewicht).

0.0806 g Substanz lieferten 0.0436 g Silber, entsprechend 54.09 pCt. Silber.

Zu dem beschriebenen Versuch war etwas mehr wie 1 g Dipyrogallopropionsäure verwendet worden.

Anhydrodipyrogallopropionsäure.

Diese Substanz entsteht neben der Dipyrogallopropionsäure und wird in der früher angegebenen Weise von derselben getrennt. Sie besitzt braunrothe Farbe und löst sich bei andauernder Behandlung mit heissem Wasser völlig auf. Dagegen löst sie sich in Essigäther nur wenig, aber leicht in Ammoniak mit violetter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen violettblauen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 18.2 pCt. Baryum enthält, was beweist, dass die Carboxylgruppe der Dipyrogallopropionsäure bei der Anhydridisirung zunächst nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Analyse der Anhydrodipyrogallopropionsäure führte zu folgenden Ergebnissen:

0.367 g Substanz lieferten 0.7897 g Kohlensäure, entsprechend 58.69 pCt. C, und 0.1458 g H₂O, entsprechend 4.40 pCt. H.

0.264 g Substanz lieferten 0.5739 g Kohlensäure, entsprechend 58.9 pCt. C., und 0.1076 g H₂O, entsprechend 4.52 pCt. H.

Berechnet für C₁₅H₁₂O₇: C = 59.21 pCt. H = 3.94 pCt.

Acetylierung.

Die Anhydrodipyrogallopropionsäure wurde durch Kochen mit Acetanhydrid acetyliert. Sie verwandelt sich hierdurch weitaus zum grössten Theil in ein bräunlich graues Pulver, welches sich in Aether nicht löst und dieser Eigenschaft wegen vom überschüssigen Anhydrid und kleinen Mengen der weiter unten zu besprechenden Substanz getrennt werden kann. Die Substanz riecht, wenn sie auch gut mit Aether ausgewaschen ist und dieser farblos abläuft, stark nach Acetanhydrid. Eine alsbald mit dem schnell abgetrockneten Körper ausgeführte Acetylbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.358 g Substanz lieferten 0.175 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 37.88 pCt. Acetyl.

0.6669 g derselben Substanz wurden in den Exsiccator verbracht. Man ermittelte, dass die Substanz nach 24 Stunden 0.0426 g oder 6.4 pCt. an Gewicht verloren hatte. Dieser Gewichtsverlust kommt zumeist auf Rechnung des Essigsäureanhydrids, denn

0.382 g Substanz lieferten nunmehr nur noch 0.1686 g Mg₂P₂O₇ oder 32.78 pCt. Acetyl.

Die Anhydrodipyrogallopropionsäure dürfte diesen Resultaten nach bei der Acetylierung zunächst ein Additionsprodukt eines Acetderivats mit Acetanhydrid liefern und ein analoges Verhältniss dürfte bei der

Dipyrogallopropionsäure obwalten. Das beschriebene Acetylderivat löst sich nicht in verdünnten kohlensauren Alkalien. Bei 197° beginnt es sich zusammenzuziehen und zeigt bei ca. 204° in undeutlicher Weise Schmelzerscheinung.

Aus der von diesem Acetylderivat getrennten ätherischen Lösung wurde nach dem Verjagen des Aethers und des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Behandeln mit Wasser ein bräunliches, gleichfalls in Alkalicarbonaten unlösliches Acetylderivat gewonnen, welches sich bei 123° zusammenzieht und bei 132° zu einer klaren röthlichen Flüssigkeit schmilzt.

0.5015 g Substanz lieferten 0.158 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 24.4 pCt. Acetyl.

0.5328 g Substanz lieferten 0.1694 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 24.63 pCt. Acetyl.

Die Magnesia wird bei der Acetylbestimmung dieser Substanz, welche das Diacetderivat der ganz anhydrid'schen Dipyrogallopropionsäure sein dürfte, grau gefärbt und nicht violett, wie durch die eben beschriebene Diacetverbindung der Dipyrogallopropionsäure.

Bromirung.

Bereits in einer Anmerkung zu meinem Aufsatz über Diphenopropionsäure (13. Heft) habe ich Einiges über Bromderivate der Anhydrodipyrogallopropionsäure angedeutet. Ich fand es neuerdings zweckmässig, die Bromirung in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform auszuführen. Hierdurch werden braun gefärbte, in Wasser unlösliche, bromreichere Derivate gewonnen, und zwar entsteht ein Gemenge von Tribrom- und Pentabromanhydrodipyrogallopropionsäure, welches sich in Alkohol, namentlich in Essigäther leicht auflöst, aber nur theilweise in Aether löslich ist. Der bromreichere Körper geht in Lösung, Tribromanhydrodipyrogallopropionsäure bleibt ungelöst. Während die Analyse des Gemischs 48.8 pCt. Brom ergeben hatte, erhielt ich bei der Analyse des in Aether unlöslichen Bromkörpers nur mehr 44.68 pCt. Brom, den Werth also, welchen das Tribromderivat verlangt, nämlich 44.36 pCt. Brom.

0.3675 g Substanz lieferten 0.386 g Bromsilber, entsprechend 44.68 pCt. Brom.

Nachschrift.

Die Mittheilung der HHrn. v. Pechmann und Duisberg¹⁾, von der ich am 13. d. M. Kenntniss nahm, veranlassten mich, die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Acetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

und Pyrogallol von Neuem zu prüfen. Ich kann die Angaben der Herren über den Verlauf dieser Condensation lediglich bestätigen. Dieselbe unterscheidet sich von der von mir studirten Condensation der Brenztraubensäure schon während ihres Verlaufs äusserlich, auch weicht die Farbe der in Wasser eingetragenen Flüssigkeiten sehr von einander ab. Da sich die farblosen Krystalle des Acetessigäthercondensationsproduktes aus der zunächst gelb gefärbten, vielleicht noch ein Zwischenprodukt enthaltenden, dann farblos werdenden, wässrigen Flüssigkeit erst nach einiger, wenn auch kurzen Zeit abscheiden, so können sie leicht übersehen werden und es kann der Glaube aufkommen, der Acetessigäther vermöge sich mit Phenolen nicht zu condensiren.

Worms am Rhein, den 15. September 1883.

436. R. Anschütz: Ueber die Aethyloxalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Septbr.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aethersäuren der mehrbasischen Säuren sind in freiem Zustand kaum bekannt und selbst von der so genau untersuchten, einfachsten, zweibasischen Säure, der Oxalsäure, kennt man nur methyl- und äthyl-oxalsaure Salze, sowie einige andere Abkömmlinge der Methyl- und Aethyloxalsäure, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die freien Säuren in reinem Zustand zu gewinnen.

Bei der Bildungsweise des Oxaläthers, die nach Mitscherlich's und Löwig's Vorschlag meist zur Darstellung dieses Aethers angewandt wird, nämlich Destillation entwässerter Oxalsäure mit dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols, bilden sich bekanntlich neben dem Oxaläther beträchtliche Mengen Ameisenäther. Löwig giebt an, dass er nach Versuchen seiner Schüler Pinzger und Hornung zu der Ansicht gelangt sei, dass der Ameisenäther seine Entstehung bei dieser Reaktion dem Zerfallen von zunächst gebildeter Aethyloxalsäure verdanke. In wie weit die in Pinzger's Dissertation¹⁾ beschriebenen Versuche die Bildung des Ameisenäthers aus Aethyloxalsäure beweisen, darauf will ich hier nicht näher eingehen, sondern nur anführen, dass Pinzger selbst diese Bildung des Ameisenäther aus Aethyloxalsäure nur für wahrscheinlich erklärt.

Es ist mir kürzlich gelungen, nicht nur die Bildung der Aethyl-oxalsäure bei der Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf absoluten Alkohol mit Sicherheit nachzuweisen, sondern die Aethyloxalsäure

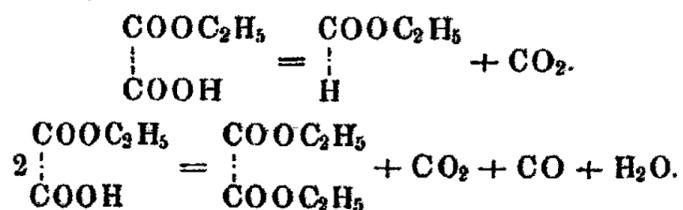
¹⁾ De origine aetheris formicici ex aethere oxalico. 1861.

selbst in reinem Zustand darzustellen und zu zeigen, dass diese Säure bei der Destillation für sich unter gewöhnlichem Druck allerdings partiell zerfällt in Ameisenäther und Kohlensäure.

Darstellung der Aethyloxalsäure. Man erhitzt das Gemenge gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135°, die Temperatur, bei welcher die Bildung des Ameisenäthers beginnt. Dann lässt man erkalten, giesst den rohen Oxaläther von der ausgeschiedenen Oxalsäure ab und destillirt zunächst langsam unter stark vermindertem Druck aus dem Paraffinbad, dessen Temperatur nicht über 140° steigen soll. Das Manometer zeigt durch erhöhten Druck die allmählich verlaufende Zersetzung der in dem rohen Oxaläther gelösten freien Oxalsäure an, ebenso durch sein allmähliches Steigen die Beendigung der Zersetzung. Durch zweimalige Rektifikation unter stark vermindertem Druck gewinnt man alsdann die Aethyloxalsäure in reinem Zustand.

Eigenschaften der Aethyloxalsäure, $\begin{array}{c} \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$. Die

reine Aethyloxalsäure ist eine wasserhelle, etwas schwerer als Oxaläther bewegliche Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und das spezifische Gewicht besitzt: $d_4^{20} = 1.2175$. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Oxalsäure und Alkohol. Sie siedet unter 15 mm Quecksilberdruck unzersetzt bei 117° (Temperatur des Paraffinbades 137°), während ich für Oxaläther unter 16 mm Quecksilberdruck den Siedepunkt 87—88° beobachtete. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich die Aethyloxalsäure. Unter den Zersetzungsprodukten bilden Ameisenäther und Oxaläther die Hauptmenge, ob ausserdem noch Kohlensäureäther entsteht, vermochte ich bei dem mit nur 20 g Substanz ausgeführten Zersetzungsversuch nicht zu entscheiden. Die Bildung des Ameisenäthers und des Oxaläthers bei der Destillation der Aethyloxalsäure unter gewöhnlichem Druck kann man durch folgende Gleichungen versinnlichen:



Ob die Zersetzung der Aethyloxalsäure die einzige Quelle des bei der Destillation von Oxalsäure und Alkohol auftretenden Ameisenäthers ist, vermag ich noch nicht mit Sicherheit zu sagen, ebensowenig, ob die Aethyloxalsäure, wenn sie in überschüssigem Oxaläther auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wird, ausschliesslich in Ameisenäther und Kohlensäure zerfällt.

Zweifellos lassen sich auf dem angegebenen Weg die mit der Aethyloxalsäure homologen Alkyloxalsäuren darstellen. Weitere Versuche werden zeigen, ob uns nicht vielleicht in der entwässerten Oxalsäure ein Mittel zur Verfügung steht, mit dessen Hilfe man die Aethersäuren anderer mehrbasischer Säuren aus den entsprechenden neutralen Aethern gewinnen kann. Jedenfalls möchte ich versuchen, die Aethylmalonsäure darzustellen, weil nach Analogie der Zersetzung der Aethyloxalsäure es denkbar wäre, dass bei der Destillation der Aethylmalonsäure unter gewöhnlichem Druck neben Essigäther auch Bernsteinsäureäther entstände.

Ich will noch beifügen, dass es nach Versuchen, die Hr. Marsh auf meine Veranlassung ausführte, möglich ist, den Oxaläther direkt aus krystallisirter, nicht vorher entwässerter Oxalsäure und Alkohol quantitativ darzustellen, wenn man sich des früher von Amé Pictet und mir zur Darstellung der Weinsäureäther ausgearbeiteten Verfahrens bedient.

Bonn, den 8. September.

437. Heinrich Kiliari: Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd (Darstellung von Glycolsäure).

(Eingegangen am 15. Sept.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch frühere Versuche habe ich gezeigt, dass aus verschiedenen Glycosen (Dextrose¹⁾, Lävulose²⁾ und Galactose³⁾, sowie aus mehreren Derivaten derselben (Gluconsäure⁴⁾, Saccharin⁵⁾ und Lactonsäure⁶⁾ bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure entsteht. Hiernach war es wahrscheinlich geworden, dass alle jenen Glycosen ähnlich construirten Verbindungen bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure liefern, wenn sie das Radical CH₂OH enthalten und von Silberoxyd überhaupt angegriffen werden.

Diesen Bedingungen entspricht nun auch das Glycerin; dasselbe ist ein mehrsauriger Alkohol von ähnlicher Constitution, wie wir sie für die Kohlehydrate anzunehmen pflegen, es enthält das Radical

- ¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 187.
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 181.
³⁾ Diese Berichte XIII, 2307.
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 188.
⁵⁾ Diese Berichte XV, 701.
⁶⁾ Diese Berichte XIII, 2307.

CH₂OH, und dass es von Silberoxyd, wenigstens bei Gegenwart von ätzendem Alkali, angegriffen wird, ergibt sich aus einer Mittheilung von Donath¹⁾, welcher gerade auf das Reduktionsvermögen des Glycerins eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Silbers gründet. Wenn das Glycerin bei dieser Oxydation Glycolsäure in grösserer Menge liefert, muss es ein weit besseres Material zur Darstellung derselben sein als der früher zu diesem Zweck von mir empfohlene²⁾ Invertzucker; denn vom Glycerin können der Formel entsprechend $\frac{2}{3}$, von der im Invertzucker enthaltenen Dextrose dagegen im günstigsten Falle nur $\frac{1}{3}$ des Kohlenstoffs in Form von Glycolsäure erhalten werden.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend stellte ich mehrere Versuche über die Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd an.

Zunächst erhitzte ich eine verdünnte wässrige Lösung von Glycerin mit Silberoxyd mehrere Tage im Wasserbade auf 60°. Hierbei fand nur relativ geringe Reduktion des Oxydes statt und in der abfiltrirten, vom gelösten Silber befreiten Flüssigkeit war nur sehr wenig Glycolsäure enthalten.

Diese Säure entsteht dagegen in reichlicher Menge, wenn man die Oxydation in alkalischer Lösung vornimmt. Eine Lösung von 10 g käuflichen Glycerins (vom spec. Gew. 1.226 entsprechend circa 85 pCt. Glycerin) in 200 cem Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat, vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt. Nach 4 stündiger Digestion bei dieser Temperatur war sämtliches Oxyd reducirt. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, zum Kochen erhitzt und nach abermaliger Filtration durch Eindampfen concentrirt. Sie wurde hierbei ganz schwach gelb und erstarrte nach dem Erkalten zu einem dicken Brei von asbestglänzenden, aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen, welche abgepresst, einmal umkrystallisirt und dann analysirt wurden.

0.1288 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 120° 0.0288 g H₂O.

0.1887 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.0553 g CaO.

Ber. für (C ₂ H ₃ O ₃) ₂ Ca + 3 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 22.13	22.36 pCt.
Ber. für (C ₂ H ₃ O ₃) ₂ Ca	Gefunden
Ca O 29.47	29.30 pCt.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1, 789.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 191.

Das Salz ist also glycolsaurer Kalk. Aus der Mutterlauge schieden sich bei freiwilliger Verdunstung derselben kleine, dicktafelförmige, stark glänzende Krystalle von Ameisensaurem Kalk aus.

0.2555 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.1096 g CaO.

	Ber. für $(\text{HCO}_2)_2\text{Ca}$	Gefunden
CaO	43.07	42.89 pCt.

Die Ausbeute an lufttrockenem, glycolsaurem Kalk betrug 4.6 g. Demnach ist in der That das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung von Glycolsäure weit geeigneter als das früher angegebene. Verschiedene Versuche, welche unter abgeänderten Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten, dass bei Einhaltung der oben angegebenen Vorschrift die beste Ausbeute erzielt wird.

Behufs Regeneration des verwendeten Silberoxyds darf man nur das ausgeschiedene metallische Silber durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser von dem in demselben enthaltenen, Kohlensäuren bzw. Oxalsäuren Kalk befreien, um dann durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Baryhydrat oder Kalilauge Silberoxyd zu einer neuen Oxydation zu gewinnen.

München, im September 1883.

498. Francis R. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Hydrocyanide der Diketone und deren Verseifung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Eine im 11. Heft der diesjährigen Berichte S. 2232 erschienene Notiz des Hrn. B. S. Burton, worin der Verfasser seine Versuche über Verseifung des Zinin'schen Benzilhydrocyanids beschreibt, veranlasst uns folgende, auf diesem Gebiete erhaltene Resultate mitzutheilen. Diese Resultate weichen von denen des Hrn. Burton ab, indem wir auch unter anderen Bedingungen arbeiteten.

Benzilhydrocyanid.

Diese von Zinin zuerst erhaltene Verbindung stellten wir zu unserem Zweck nicht rein dar, statt dessen lösten wir das Benzil in soviel 96-procentigen Alkohol, dass sich das Hydrocyanid bei dessen Bildung nicht ausscheiden konnte, setzten einen bedeutenden Ueberschuss von wasserfreier Blausäure zu und sättigten die kalt gehaltene Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Das Ganze wurde einige Wochen stehen gelassen, darauf in Wasser gegossen und zur Verflüchtigung des überschüssigen Alkohols, welcher die Substanzen zum Theil in

Lösung hielt, in einer flachen Schale längere Zeit der Luft ausgesetzt. Aus der ausgeschiedenen, halbfesten Substanz gelang es einen, aus Benzol in feinen hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 196° schmelzenden, indifferenten Körper zu isoliren. Derselbe ist stickstoffhaltig. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{13}N_2O$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_2O$	Gefunden
C	77.42	77.41 pCt.
H	4.84	5.39 »
N	11.29	10.78 »

In der wässerigen Lösung war eine Säure enthalten, welche sich mit Aether ausschütteln liess und wovon eine kleinere Quantität auch aus der obigen halbfesten Substanz durch Sodalösung ausgezogen werden konnte. Diese Säure krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in Prismen, schmilzt bei 185° und ist ebenfalls stickstoffhaltig. Sie ist noch nicht weiter untersucht.

Phenanthrenchinonhydrocyanid.

Diese Verbindung war noch nicht dargestellt worden. Nach der Zinin'schen Methode zur Darstellung der entsprechenden Benzilverbindung kommt man, wegen der Leichtlöslichkeit der neuen Verbindung in Alkohol, hier nicht zum Ziel. Am besten gelingt die Darstellung nach folgender Methode:

Fein gepulvertes Phenanthrenchinon wird mit einem grossen Ueberschuss von 30-procentiger, wässeriger Blausäure übergossen und das Gemisch von Zeit zu Zeit geschüttelt. Das Chinon nimmt allmählich eine zinnoberrothe Farbe an; dabei merkt man, dass es zum Theil in Lösung geht. Bald erfolgt aber die Ausscheidung haarfeiner, weisser Nadeln. Sobald dieser Punkt eintritt, muss man zur Entfernung des unangegriffenen Phenanthrenchinons die Flüssigkeit schnell durch ein Faltenfilter giessen, wobei sich die neue Verbindung in Gestalt grosser Büschel der obigen haarfeinen Nadeln bald im Filtrat ausscheidet. Die noch feuchte Verbindung zersetzt sich an der Luft sehr leicht. Selbst beim Trocknen über Schwefelsäure färbt sich die Substanz durch Rückbildung von Phenanthrenchinon oberflächlich bräunlichroth; sie muss deshalb nach dem Trocknen mit Chloroform gewaschen werden, wodurch das Phenanthrenchinon entfernt wird, und nochmals über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande wurde die Verbindung, welche jetzt fast rein weiss war, analysirt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der erwarteten Formel $C_{14}H_8O_2(HCN)_2$ übereinstimmten:

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73.28	72.96	73.09	— pCt.
H	3.82	4.35	4.40	— »
N	10.69	—	—	10.84 »

Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da beim Erhitzen Blausäure entweicht und Phenanthrenchinon zurückbleibt. Im Exsiccator lässt sich die Verbindung beliebig lange aufbewahren; an feuchter Luft aber färbt sie sich bald röthlichbraun. Kochen mit Wasser zersetzt sie vollständig; merkwürdigerweise lässt sie sich aber aus heisser verdünnter Salzsäure ohne bedeutende Veränderung umkrystallisiren, ein Verfahren, welches wir bei der Reinigung auch angewandt haben, wobei man selbstverständlich nicht zu lange kochen darf.

Bei der Verseifung gingen wir auch in diesem Falle nicht vom reinen Hydrocyanid aus, sondern verfahren genau wie bei der Verseifung der Benzilverbindung (siehe oben). Aus dem durch Wasser gefällten Reaktionsprodukt erhielten wir, je nach der Behandlungsweise, zwei verschiedene Körper. Krystallisirt man nämlich das getrocknete Produkt unter Anwendung von Thierkohle direkt aus Benzol, so erhält man farblose, seideglänzende, bei 241° schmelzende Nadeln von einer Verbindung $C_{16}H_{11}NO$. Folgende analytische Zahlen wurden erhalten:

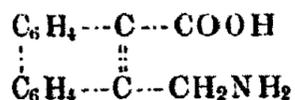
	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{16}H_{11}NO$	I.	II.	III.
C	82.40	82.30	82.01	— pCt.
H	4.72	4.55	4.65	— „
N	6.01	—	—	6.22 „

Sehr auffallend war es, dass sich ein Körper von dieser Zusammensetzung in Alkalien, selbst in kohlensauren, beim Kochen auflöste. Dieses Verhalten wird aber durch die Existenz des zweiten Körpers erklärt.

Kocht man nämlich das rohe Reaktionsprodukt, statt dasselbe direkt aus Benzol zu krystallisiren, anhaltend mit Sodalösung, so geht fast das Ganze in Lösung. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird nun durch Salzsäure eine neue Säure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, in welchem die Säure ziemlich schwerlöslich ist, wird dieselbe in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 183° erhalten. Diese Säure ergab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel $C_{16}H_{13}NO_2$ entspricht:

	Ber. f. $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	76.49	76.11 pCt.
H	5.18	5.61 „
N	5.58	5.75 „

Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden Verbindung durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser, welches bei der Behandlung mit Sodalösung aufgenommen worden ist. Es ist darum nicht unwahrscheinlich, dass die Säure die Constitution



besitzt. Die Verbindung $C_{16}H_{11}NO$ wäre dann das Lactam oder Lactim dieser Säure. Ueber diese und ähnliche Punkte muss aber die weitere Untersuchung entscheiden.

Bemerkenswerth ist, dass bei allen in dieser Notiz beschriebenen Verseifungsprodukten neben der Verseifung eine Reduktion stattgefunden hat. Ob diese Erscheinung der Gegenwart überschüssiger Blausäure zuzuschreiben ist, hoffen wir durch Versuche mit den reinen Hydrocyaniden zu entscheiden.

Wir veröffentlichen diese sehr unfertigen Resultate nur deshalb, um uns unser Arbeitsgebiet zu sichern und um Collisionen mit den Arbeiten des Hrn. Burton zu vermeiden. Wir möchten uns das weitere Studium der hier beschriebenen Verbindungen vorbehalten.

London, den 15. September. Normal School of Science.

499. A. Steiner: Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin.

(Eingegangen am 21. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit hatte ich in diesen Berichten (XVI, 1484) eine kurze Notiz über die Ueberführung des Quecksilberfulminates in Hydroxylamin mittelst concentrirter Salzsäure gemacht, und darin die Vermuthung ausgesprochen, dass die Fulminate möglicher Weise Isonitrosoverbindungen seien, da sie, wie jene, bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten. Dabei wurde jedoch übersehen, dass kurz vorher bereits Carstanjen und A. Ehrenberg¹⁾ gelegentlich einer Arbeit über Quecksilberfulminat dieselbe Beobachtung machten, und zugleich auch feststellten, dass der Kohlenstoff des Fulminates nur als Kohlensäure ausgeschieden wird.

Um der Vermuthung, dass die Fulminate Metallverbindungen des einfachsten Isonitrosokörpers $\begin{matrix} \text{CNOH} \\ \vdots \\ \text{CNOH} \end{matrix}$ sind, mehr Stützpunkte zu verschaffen, habe ich zunächst die Menge des aus dem Quecksilberfulminat zu erhaltenden salzsauren Hydroxylamins bestimmt, und gefunden, dass beide Stickstoffatome des Fulminatmoleküls, und zwar quantitativ an der Bildung von Hydroxylamin theilnehmen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 25, S. 232.

Vollkommen trockenes, nach dem Abwägen aber wieder feucht gemachtes¹⁾ Fulminat,

	Gefunden	Berechnet
und zwar 3.1 g gaben	1.495	1.51 g salzsaures Hydroxylamin.
2.85 g »	1.30	1.39 g » »

Das erhaltene salzsaure Hydroxylamin wurde ferner auf seine Reinheit geprüft, es enthielt 50.6 pCt. Chlor statt 51.02 pCt. Es war also vollständig rein.

Diese Versuche beweisen unzweideutig, dass beide Stickstoffatome im Fulminat, und zwar quantitativ in Hydroxylamin überführt wurden; und hieraus ist ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss zu ziehen, dass beide Stickstoffatome dieselbe Funktion an der Seite der beiden Kohlenstoffatome im Knallsäuremolekül übernommen haben.

Ferner habe ich Versuche gemacht, das Metall im Quecksilberfulminat durch Radikale zu ersetzen, um möglicher Weise Derivate der einfachsten Isonitrosoverbindung zu erhalten. Alkoholradikale lassen sich, wie ich mich durch Versuche überzeugt und wie dies auch aus jenen von Carstanjen und Ehrenberg hervorgeht, an die Stelle des Quecksilbers im Fulminate nicht setzen; doch geschieht dies mit Leichtigkeit mit Hilfe von Säureradikalen. Wirkt mit Aether gemengtes Acetylchlorid auf vollständig trockenes Fulminat, so entsteht alsbald unter langsamem Aufwallen des Aethers ein weisses Quecksilbersalz, ausserdem ein öliger, später krystallinisch erstarrender, organischer Körper. Benzoylchlorid wirkt auch ohne Aetherverdünnung langsam, doch energisch auf das Fulminat ein. Ich habe diese Reaktionen noch nicht genügend studirt, werde aber von oben angedeuteten Gesichtspunkten ausgehend, das Studium des Quecksilberfulminates weiter fortsetzen.

Leutschau, in Ober-Ungarn, den 18. September 1883.

440. A. Reyhler: Silbernitrat und Ammoniak.

(Eingegangen am 9. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

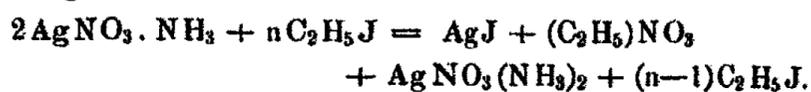
Die Verbindungen, welche viele Kupfer- und Quecksilbersalze mit Ammoniak eingehen, werden in den meisten Lehrbüchern als Ammoniumsalze bezeichnet, in denen der Ammoniumwasserstoff theilweise oder ganz durch Metall ersetzt ist. Dem entsprechend habe

¹⁾ In Folge Entzündung des trockenen Fulminates beim Eintragen in die Salzsäure.

ich in meiner vorigen Mittheilung ¹⁾ das Monoammoniaksilbernitrat als salpetersaures Silberammonium formulirt. Es wird nun diese Ansicht durch die Einwirkung von Aethyljodid auf die neue Verbindung nicht bestätigt.

I. Monoammoniaksilbernitrat und Aethyljodid.

Die Wechselwirkung dieser beiden Substanzen findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, so dass mit aufsteigendem Kühler gearbeitet werden muss. Zur Vermeidung irgend grösserer Mengen von Nebenprodukten ist es sogar zweckmässig, den Reaktionskolben selbst abzukühlen und die freiwerdende Wärme schnell abzuleiten. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion glatt nach folgender Gleichung:



Es lassen sich trennen:

a) Eine ätherische Flüssigkeit, welche bei 70 bis 86° siedet und aus einem Gemenge von überschüssigem Aethyljodid und neugebildetem Aethylnitrat besteht. Auf Salpetersäure kann durch verschiedene Reaktionen geprüft werden: 1. Zusatz von mässig concentrirter, reiner Schwefelsäure. Es entsteht dabei eine reichliche Jodausscheidung, welche mit reinem Jodäthyl nur erhalten wird, wenn einige Tropfen Salpetersäure mit zur Einwirkung kommen. 2. Man kann auch die zu untersuchende Flüssigkeit mit Silberoxyd erwärmen bis alles Jod an Silber gebunden. Es gelingt dabei leicht einen Theil des Aethylnitrats unzersetzt in Lösung zu erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure werden hieraus (unter Mitwirkung des reducirenden Mediums) Salpetersäure, salpetrige Säure u. s. w. in Freiheit gesetzt, welche dann leicht durch die Brucin-, sowie durch die Jodkaliumstärkekleisterreaktion erkannt werden.

b) Ein festes Gemenge von Silberjodid und Diammoniaksilbernitrat. Letzteres kann aus der Masse durch siedenden Alkohol ausgezogen werden und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, langen Nadeln, welche mit absolutem Alkohol und mit Aether gewaschen, und bei niedriger Temperatur getrocknet, das reine Salz darstellen.

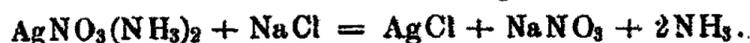
Analysen, mit verschiedenen Präparaten angestellt, ergaben übereinstimmende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 990.

	Gefunden	Berechnet für $\text{AgNO}_3(\text{NH}_3)_2$
Silber	52.70	52.94 pCt.
Silber	52.81	52.94 »
Silber	52.88	52.94 »
Silber	53.00	52.94 »
Ammoniak	16.84	16.66 »
Ammoniak	16.53	16.66 »
Ammoniak	16.80	16.66 »
NO_3	30.60	30.39 »

Das Silber wurde gewichtsanalytisch, das Ammoniak und die Salpetersäure, in üblicher Weise, volumetrisch bestimmt. ¹⁾

Zur Ermittlung der Natur der vorhandenen Base (ob sich auch kein Aethylamin gebildet?), wurde entweder das krystallisirte Diammoniaksilbersalz oder der wässrige Auszug des festen Reaktionsproduktes mit Chlornatrium destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:



Die übergende Base wurde in Salzsäure aufgefangen und als Platindoppelchlorid analysirt. Es zeigte sich dabei, dass, wenn die Hauptreaction ohne Abkühlung stattgefunden hatte, und der genannte rohe, wässrige Auszug zur Anwendung gekommen war, der Platingehalt etwas zu niedrig ausfiel, also eine gewisse Menge äthylirter Basen vorhanden war.

$$\begin{array}{l} \text{Pt} = 43.05 \text{ pCt.} \\ 43.30 \text{ »} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Ammoniumplatinchlorid} \\ \text{verlangt } 43.8. \text{ pCt.} \end{array} \right\}$$

Das krystallisirte Diammoniaksilbersalz lieferte eine Base, deren Chloroplatinat 43.55 pCt. Platin enthält.

Die Identität des dritten Reaktionsproduktes, des Jodsilbers, liess sich dadurch bestätigen, dass der Körper beim Schmelzen das Gewicht nicht änderte.

Die physikalischen Eigenschaften des Diammoniaksilbernitrats sind schon von andern beschrieben worden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung liefert bei Zusatz von Aether eine Ausscheidung von schönen Krystallnadeln.

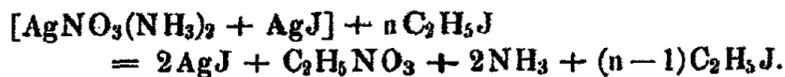
¹⁾ Diese Berichte XVI, 993.

II. Diammoniaksilbernitrat und Aethyljodid.

In der Kälte wirken diese Substanzen nicht auf einander ein. Dieses Verhalten wurde zuerst beobachtet mit dem krystallinischen Produkt der eben beschriebenen Reaktion. Zur Bestätigung wurde durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Ammoniak und Silbernitrat das diammoniakalische Silbersalz (gefunden Ag = 52.73 pCt.) direkt dargestellt und dieses einen ganzen Tag mit farblosem Aethyljodid stehen gelassen. Es hatte sich dabei kein Silberjodid gebildet.

Beim Erhitzen aber konnte leicht durch die Bildung von Jodsilber und die Entwicklung von Ammoniakgas das Eintreten einer Reaktion erkannt werden.

Zum weiteren Studium benutzte man das feste Produkt der Einwirkung von Jodäthyl auf Monoammoniaksilbernitrat, also ein Gemenge von $\text{AgNO}_3(\text{NH}_3)_2$ und AgJ . Aethyljodid wirkt darauf ein in folgender Weise:



Mit dem freiwerdenden Ammoniak verbindet sich ein Theil des Salpetersäureäthers, sowie des überschüssigen Aethyljodids, zu salpetersauren und jodwasserstoffsäuren Salzen von Aethylaminen. Und wenn dabei mehrfach äthylirte Basen entstehen, so wird auch ein Theil des Ammoniaks als Ammoniumjodid und Nitrat zurückgehalten. Damit die Reaktion zu Ende geführt werde, also alles Silber als Jodid vorhanden sei, ist anhaltendes Erwärmen (etwa eine Stunde lang) nothwendig.

Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde mit aufsteigendem Kühler gearbeitet, das allein entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgenommen, und in Platindoppelchlorid übergeführt. Dieses enthielt 43.74—43.61 pCt. Platin, war demnach Ammoniumplatinchlorid.

Die ätherische Flüssigkeit, welche im Operirkolben hinterblieb, enthielt Aethyljodid und Aethylnitrat. Das feste Reaktionsprodukt, mit Aether gewaschen, und mit Wasser ausgelaugt, lieferte, neben unlöslichem Silberjodid, eine wässrige Lösung, in welcher die Abwesenheit von Silber, die Anwesenheit von Jodwasserstoff- und Salpetersäure nachgewiesen wurde. Schliesslich wurde aus dieser Lösung durch Destillation mit Natronlauge ein Gemenge von flüchtigen Basen entwickelt, deren Platindoppelchloride, zusammen analysirt, einen Platiningehalt besaßen von 42.2 pCt., ein Beweis, dass hier Aethylgruppen vorhanden. — Unter dem Mikroskope lassen sich für diese Chloroplatinate verschiedene Krystallformen unterscheiden.

Die oben beschriebene Reaktion wurde quantitativ wiederholt. Im diammoniakalischen Silbersalz waren 3.184 g Ammoniak vor-

handen. Bei der Einwirkung von C_2H_5J gingen 1.938 g als Ammoniak über (Chloroplatinat mit 43.6 pCt. Platin). Die später aus dem festen Reaktionsprodukt durch Natronlauge entwickelten Basen entsprachen einem Ammoniakgewichte von 1.060 g (Chloroplatinat mit 41.9 pCt. Platin). — Es waren deshalb nur 0.186 g Ammoniak im Laufe der Operation verloren.

In theoretischer Hinsicht seien mir ein Paar Anmerkungen erlaubt.

Wenn für Monoammoniaksilbernitrat die früher angenommene Silberammoniumformel die richtige wäre, so müsste bei der Einwirkung von Aethyljodid sogleich ein Aethylaminsalz gebildet werden:

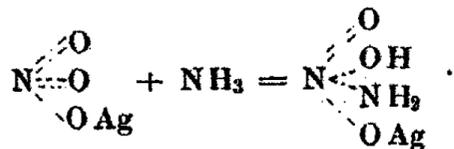


und die Reaktionsmasse würde unter dem Einfluss von Natriumchlorid keine flüchtige Base abgeben.

Beide Folgerungen widersprechen dem Inhalt dieser Mittheilung.

Als haltbare Hypothesen über die Constitution des Monoammoniaksilbernitrats hebe ich folgende hervor:

1. Molekulare Addition von Ammoniak zu Silbernitrat.
2. Amid- und Wasserstoffaufnahme durch Lösung der doppelten Bindung eines Sauerstoffatoms in der Salpetersäure:



Von solchen Molekülen könnten auch mehrere zusammentreten durch gegenseitige Sättigung von basischen Amido- und sauren Hydroxylgruppen. Es ist auch noch Platz da zur Anreihung weiterer Ammoniakmoleküle.

Mit der Untersuchung von salpetrigsauren Ammoniaksilbersalzen bin ich jetzt beschäftigt. — Das Studium der entsprechenden essigsauren Verbindungen möchte ich mir ebenfalls vorbehalten.

St. Nicolas, den 6. September 1883.

441. A. Reyhler: Silbernitrit und Ammoniak.

(Eingegangen am 29. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Verbindungen von Ammoniak mit salpetrigsaurem Silber habe ich nur eine Literaturangabe auffinden können, und zwar im Gmelin'schen Lehrbuch, wo es heisst: »Salpetrigsaures Silberammoniak (AgNO_2NH_3) scheidet sich aus der Lösung des Silbernitrits in warmem, concentrirtem Ammoniak beim Erkalten in grossen Krystallen ab. (E. Mitscherlich's Lehrbuch.)«

I. Monoammoniaksilbernitrit.

Silbernitrit wird von concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwicklung aufgenommen. Wenn man von einer bleibenden Trübung absieht, genügt wenig mehr als ein Molekül Ammoniak zur Aufnahme von 1 Molekül Silbernitrit. Die abfiltrirte Lösung fängt schon bald an, glänzende, gelbe Prismen abzuscheiden von salpetrigsaurem Silberammoniak.

Wenn bei dieser Operation bedeutend mehr als ein Molekül Ammoniak (z. B. anderthalb Moleküle) angewandt wird, so besitzt die Lösung starken Ammoniakgeruch und krystallisirt erst nach längerer Zeit. Die Krystalle vergrössern sich sehr langsam, sind aber auch besonders schön ausgebildet. Durch Uebergiessen mit Wasser oder Alkohol verlieren dieselben augenblicklich ihren Glanz. Besser ist es, die anhaftende Mutterlauge durch Filtrirpapier absaugen zu lassen, und erst dann durch Behandlung mit Alkohol, Aether und trockener Luft jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für AgNO_2NH_3
Silber	63.08	63.15 pCt.
	63.16	— »
Ammoniak	9.82	9.94 »
	9.98	— »
NO_2	27.16	26.91 »

Das Monoammoniaksilbernitrit bildet nach allen Richtungen schön ausgebildete gelbe Prismen, welche in Wasser wenig, in Alkohol noch weniger, und in Aether fast nicht löslich sind. Gegen 70° schmelzen

sie zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Sehr fest ist hier das Ammoniak nicht gebunden. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Substanz, sowie beim Schmelzen, gehen bedeutende Mengen der flüchtigen Base verloren. Es erhellt dieses aus folgenden Analysen, welche mit durch Eindampfen erhaltenen Krystallen und mit geschmolzener Substanz angestellt wurden.

	a.	b.	c.
Silber	63.29	64.32	64.35 pCt.
Ammoniak	9.14	8.20	7.95 »

Durch anhaltendes Schmelzen (auf dem Wasserbade) wird Monoammoniaksilbernitrit vollständig zersetzt. Alles Ammoniak und ein geringer Theil des Silbers werden aus der Verbindung geschieden. Die rückständige feste, gelbgraue Masse besteht hauptsächlich aus Silbernitrit. (Gefunden 72 pCt. Silber, salpetrige Säure, kein Ammoniak.)

Zur Beantwortung der Frage nach der Constitution der Silberammoniakverbindungen wurde auch das Ammoniaksilbernitrit der Einwirkung von Jodäthyl unterworfen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaktion, unter mässiger Wärmeentwicklung, von selbst ein. Sie hört aber bald auf, wahrscheinlich weil der grösste Theil des Salzes durch das halbflüssige Reaktionsprodukt gegen den weiteren Eingriff des Jodäthyls geschützt wird. Es wurden unter solchen Umständen aus 12.168 g AgNO_2NH_3 nur 3.065 g Jodsilber erhalten, während durch die Reaktionsphase

$2 \text{AgNO}_2\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{AgNO}_2(\text{NH}_3)_2$
8.35 g gefordert wurden. Es hätte deshalb seine Schwierigkeit auch hier, wie mit dem Monoammoniaksilbernitrat, die Reaktion in zwei Phasen auszuführen.

Um so schöner gestaltete sich der Versuch aus, als von Anfang an die Wechselwirkung durch mässiges Erwärmen unterstützt wurde. Dieselbe verlief glatt nach folgender Gleichung:



Als gasförmige Produkte traten auf Ammoniak und Aethylnitrit (Sdp. 13°). Letzteres wurde durch die zur Aufnahme der Base vorgelegte Salzsäure wenigstens theilweise zersetzt. Die Salzsäure färbte sich gelb und obenauf schwebten rothgelbe Dämpfe, welche mit einer Pipette aufgesaugt und in Jodkaliumstärkekleister gebracht die schönste Blaufärbung hervorriefen.

Aus 11.005 g Monoammoniaksilbernitrit (mit einem Ammoniakgehalt von 1.09 g) wurden in den sauren Vorlagen 0.9095 g Ammoniak aufgefangen. Das mit dieser Base dargestellte Chloroplatinat enthielt 43.79 pCt. Platin.

Der Inhalt des Reaktionskolbens, durch Auswaschen mit Aether vom überschüssigen Jodäthyl befreit, wurde mit Wasser ausgezogen. Die Lösung enthielt Jodwasserstoff, Spuren von salpetriger Säure, aber kein Silber. Sie enthielt auch Ammoniak (0.09 g), welches ein Chloroplatinat mit 43.9 pCt. Platin lieferte.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reaktionsproduktes war Silberjodid. Sein Gewicht betrug 14.95 g (Theorie 15 g).

Bei dieser ganzen Operationsfolge geht also sehr wenig Ammoniak verloren. Es werden jedenfalls nur Spuren äthylirter Basen gebildet. Es ist deshalb auch für das Monoammoniaksilbernitrit die Silberammoniumformel eine unzulässige Voraussetzung.

II. Diammoniaksilbernitrit.

Dieses Salz lässt sich am Besten aus alkoholischer Lösung durch Aether ausfällen.

Fein gepulvertes Monoammoniaksilbernitrit wird mit der berechneten Menge alkoholischer Ammoniaklösung (1 Molekül NH_3 auf 1 Molekül AgNO_2NH_3) tüchtig geschüttelt.

Aus der erhaltenen Lösung wird nach Filtration das diammoniakalische Silbersalz durch Aether in Gestalt einer weissen Krystallmasse ausgefällt. Es ist aber kaum möglich, die Substanz zu trocknen. An der Luft giebt sie Ammoniak ab und zieht schnell Wasser an.

In der dabei entstehenden concentrirten Ammoniakflüssigkeit löst sich sodann das ammoniakärmere Silbersalz. Nach weiterem Ammoniakverlust und Wasserverdunstung hinterbleibt schliesslich Monoammoniaksilbernitrit.

Zur Analyse wurde die durch Aether aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Substanz mit Aether gewaschen und direkt in Wasser gelöst. Aus dem Verhältnisse von Ammoniak zu Silber lässt sich für die Substanz folgende Zusammensetzung berechnen:

	Versuch a)		Versuch b)		Berechnet für $\text{AgNO}_2(\text{NH}_3)_2$ pCt.
	g	pCt.	g	pCt.	
Silber	0.3626	57.44	0.5356	57.44	57.44
Ammoniak	0.1174	18.60	0.1627	17.45	18.10
NO_2	24.46

III. Triammoniaksilbernitrit.

Trockenes, feingepulvertes Monoammoniaksilbernitrit absorbiert Ammoniakgas, unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich dabei in eine weisse, zusammenhängende Masse. Diese ist in Wasser leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur der atmosphärischen Luft ausgesetzt, verliert sie Ammoniak und zerfliesst durch schnelle Wasseraufnahme. In dieser Hinsicht gleicht die Verbindung ganz dem eben beschriebenen Diammoniakderivat.

Zur Analyse wurden gewogene Mengen von AgNO_2NH_3 während 30—50 Minuten der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt, die Ammoniakatmosphäre so schnell wie möglich durch trockene Luft verdrängt, die feste, weisse Masse in Wasser aufgelöst und durch Titration das gebundene Ammoniak bestimmt. Man erhielt folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{AgNO}_2(\text{NH}_3)_3$
a) $\text{AgNO}_2\text{NH}_3 = 1.2094 \text{ g.}$		
Ag = 0.7637	52.7	52.7 pCt.
NH ₃ = 0.3452	23.82	24.85 »
b) $\text{AgNO}_2\text{NH}_3 = 1.3334 \text{ g.}$		
Ag = 0.8420	52.7	52.7 pCt.
NH ₃ = 0.3872	24.23	24.85 »

Wenn auch das salpetrigsaure Silberammoniak sets in sehr dünner Schicht auf dem Boden des Reaktionskölbchens ausgebreitet lag, so wurde doch kein Produkt mit theoretischem Ammoniakgehalte erzielt. Es rührt dieses wahrscheinlich daher, dass sich durch das Schmelzen des Monoammoniaksilbernitrits leicht Klümpchen oder zerfliessende Massen bilden, deren innerer Kern nicht leicht mit Ammoniak gesättigt wird.

Mit der Untersuchung der essigsauren Silberammoniakverbindungen ist schon ein Anfang gemacht. Die Schwefelsäure- und Phosphorsäurederivate werden mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

St. Nicolas, am 22. September 1883.

442. P. Ebell: Ueber die Aehnlichkeit des Verhaltens von Ultramarin hoher Vertheilung und Schlemmbarkeit, verglichen mit dem der Metallsulfide im Colloïdalzustand.

(Eingegangen am 25. Septbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten (XVI, 1142) erschienene Mittheilung von W. Spring »Ueber Kupfersulfid und einige andere Metallsulfide und deren Verhalten im Colloïdalzustand« veranlassen mich, einige Erscheinungen mitzutheilen, welche groÙe Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen haben und vielleicht dazu beitragen können, die Beschaffenheit dieses Colloïdalzustandes klar zu legen. Das Rohblau der Ultramarinfabriken wird bekanntlich, nachdem es von den in der zweiten Phase der Ultramarinbildung auftretenden Salzen, welche letztere vorwiegend aus Natriumsulfat bestehen, gereinigt ist, einer mechanischen Verarbeitung auf Nestmühlen unterworfen, wodurch die verschiedenen dem Ultramarinrohblau innewohnenden Farbmassen auf Farbekraft und Nuance verarbeitet werden. Unterstützt wird dieser Vorgang durch die meist nachfolgende Schlemmung des Mehlgutes. Die Kornsonderung des in Wasser suspendirten, feinst gemahlten Ultramarins wird, abgesehen von der Schlemmhöhe, Dauer und Temperatur des Wassers sehr wesentlich beeinflusst von der Gegenwart irgend welcher Salze, selbst wenn diese in ganz geringen Quantitäten vorhanden sein sollten.

So wird die Schlemmbarkeit aufgehoben durch Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumsulfid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Calciumsulfat u. s. f. Bisher fand ich keine in Wasser lösliche Substanz, welche diese Wirkung nicht hervorgebracht hätte.

Es kann daher nur Condensationswasser oder von gelösten Salzen ganz freies Wasser zur Schlemmung benutzt werden.

Während aus »gut« schlemmenden Ultramarinaufschlemmungen die gröÙeren Theile sich in Form fester, theilweise nur mit Meisseln auszustossender Absätze niederschlemmen, bleiben die feinsten Theilchen nach Monaten noch suspendirt, ja es erscheint fast, als ob in einigen Fällen innerhalb zugängiger Beobachtungsfristen ein Absetzen nicht erfolgte.

Die Vertheilung derartig bearbeiteten Ultramarins ist eine sehr hohe, bei 1200facher Vergrößerung unter dem Mikroskop hat man nur Pünktchen, welche im durchgehenden Licht theils farblos, theils matt blau, im reflektirten Licht dagegen voll blau erscheinen. Eine derartige blaue Ultramarinschlemmung geht durch mehrere übereinander gesteckte schwedische Filter unverändert hindurch.

In 2 cm dicker Schicht ist mit blossem Auge in der durchsichtig blau erscheinenden Flüssigkeit bestimmt eine Trübung nicht zu er-

kennen. Verdampft, setzt sich das Ultramarin, ähnlich einer gelösten Anilinfarbe, in glänzender Schicht an den Gefässwandungen ab, kann dann aber nachträglich mit Wasser nicht wieder völlig in den vorherigen Zustand der Aufschlemmung versetzt werden. Wird dem blauen Wasser eine ganz geringe Menge einer Salzlösung zugesetzt, so hört die Schlemmbarkeit auf.

Mit blossem Auge lässt sich ein käsiges Zusammenballen wahrnehmen und nach einigen Stunden ist bereits ein Theil der Flüssigkeit farblos geworden, während das Ultramarin zu Boden sinkt.

Beim Filtriren läuft das Wasser klar und ungefärbt durch.

Mit dem Mikroskop lässt sich dieser Vorgang des Anschlemmbarwerdens gut verfolgen und bietet in der That eine eigene Erscheinung. Der unverändertes Ultramarin in feinsten Vertheilung enthaltende Wassertropfen erscheint unter dem Mikroskop gleichmässig durchsetzt mit Ultramarinpartikelchen, welche sich vollkommen im Zustande der Ruhe befinden. Eine geringe Menge einer Salzlösung hinzugebracht, veranlasst ein Laufen und Drängen zwischen den kleinen Ultramarinkörnern, mit grosser Geschwindigkeit bewegen sie sich hin und her, bis sie endlich nach einiger Zeit zu 5 und 6 und mehr Körnern aneinander gelagert, gleich Hefezellen ihre Bewegung verlieren.

Durch Waschen mit reinem Wasser oder aber bei ausserordentlichen Verdünnungsgraden nimmt das unschlemmbar gewordene Ultramarin seine früheren Eigenschaften wieder völlig an. Sammelt man das unschlemmbar gewordene Ultramarin auf einem Filter und wäscht mit reinem Wasser, so gehen die ersten Waschwässer ungefärbt hindurch, die folgenden werden mehr und mehr blau.

Fragt man sich, ob die soeben beschriebenen, beim Ultramarin auftretenden Erscheinungen auf chemische Einwirkungen der verwendeten, die Suspension hindernden Stoffe beruhen, so liegen hierzu bei der hohen Verdünnung der Lösungen und der Beständigkeit des Ultramarins kaum Gründe vor. Der ganze Vorgang scheint vielmehr durchaus physikalischer Natur zu sein, es dürfte wohl die Aenderung der Benetzbarkeit des Ultramarins von reinem und wenig verunreinigtem Wasser in Frage kommen.

Vergleiche ich nun das oben angeführte Verhalten des Ultramarins feinsten Vertheilung in reinem Wasser, also vollkommenster Aufschlemmung, mit dem von W. Spring beschriebenen der Schwefelmetalle, speciell des Kupfersulfids im Colloidalzustand, so ist eine grosse Aehnlichkeit nicht zu verkennen.

Bei Gegenwart von Salzen hat auch Kohlensäure diese Wirkung auf Ultramarin, es befindet sich dann in käsiger Abscheidung im Wasser suspendirt und lässt sich die Lösung klar filtriren. Durch

anhaltendes Waschen mit reinem Wasser geht sie in einen anderen Zustand über, die Waschwässer fangen an gefärbt durch das Filter zu laufen.

In dünner Schicht erscheinen die Flüssigkeiten ungetrübt. Sie vertragen unverändert das Sieden. Auf dem Wasserbade verdampft, geben beide einen firnissartigen Ueberzug. Geringe Mengen von Salzlösungen bringen die Aufschlemmungen zum Gerinnen, das Kupfersulfid büsst seinen Colloidalzustand, das Ultramarin seine Schlemmbarkeit ein.

Es wird die Frage berechtigt erscheinen, ob das Kupfersulfid wirklich in vollkommener Auflösung im destillirten Wasser sich befindet, oder ob es nur ein Zustand ganz besonderer Aufschlemmung ist, ähnlich dem feinst gemahlten, in reinem Wasser suspendirten Ultramarin. Die Vertheilung und damit die Aufschlemmung des Schwefelkupfers muss an und für sich eine höhere sein in Folge der chemischen Fällung in wässriger Lösung, als sie durch das mechanische Mahlen und Schlemmen des Ultramarins erzielt werden kann.

Wie wenig man berechtigt ist, eine durchsichtige Flüssigkeit, welche verschiedene Stoffe enthält, direkt als völlige Auflösung anzusehen, oder besser wie stufenweis der Uebergang vom Zustand des suspendirten zum gelösten Stoffe ist, tritt wohl nirgends schärfer hervor als bei den Gläsern.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über den »Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas«, *Dingler's Journ.* 1874, CCXIII, 53 ff., habe ich den Beweis erbracht, dass die Metalle Gold, Silber, Kupfer, Blei vom schmelzenden Glase bei hohen Temperaturen als solche gelöst werden und dass diese Lösungen durch schnelles Abkühlen in ihrem feurigflüssigen Zustand fixirt bleiben. Es fehlt den gelösten Metallen die Zeit, in einen anderen Molekularzustand überzugehen. Die glasigen, obige Metalle enthaltenden Lösungen erscheinen durchsichtig farblos ohne jegliche Trübung; nichts verräth die Gegenwart der Metalle.

Werden diese Gläser einer ganz geringen Erweichung, der Art, dass scharfe Kanten noch schneidend bleiben, ausgesetzt, so findet, da die Lösungsbedingungen für die Metalle nicht mehr gegeben sind, der anfangende Erweichungszustand der Glasmasse aber bereits eine Bewegung der gelösten Metalle zulässt, eine Vergrößerung des Moleküls statt und von den vorher farblosen Gläsern geht das Goldglas in violettroth über, das Kupferglas in hochroth, das Kupferglas in hochroth, das Silberglas in gelb, das Bleiglas in Schwarz. Die Gläser verlieren ihre absolute Durchsichtigkeit dadurch nicht und selbst mit dem stärksten Mikroskop lassen sich Ausscheidungen nicht darin finden.

Je nach Verrückung der Abscheidungsbedingungen lassen sich die Metalle in verschiedener Vertheilung und Grösse gewinnen, dem Glase damit ein ganz anderes Aussehen und Verhalten gebend.

Durch die unendlich feinsten Metallnebel gelangt man zum ausgeprägten Gold, Kupfer, Silber, Bleikrystall.

443. Richard Kissling: Das Tabacksfett.

(Eingegangen am 28. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das sogenannte Tabacksfett scheint bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden zu sein. Nessler¹⁾ hat, unter Anlehnung an das in der Futtermittel-Analyse gebräuchliche Verfahren der Rohfettbestimmung, bei der Mittheilung seiner Tabackanalysen in der »Fett« überschriebenen Rubrik die Mengen des Aetherextraktes aufgeführt. Es werden nun, wie auch Nessler angiebt²⁾, nicht nur eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Stoffe dem Taback durch Aether entzogen, sondern es ist überhaupt in dem Aetherextrakt gar kein Fett, sondern nur etwas Pflanzenwachs enthalten, so dass der Name »Fett« höchst unglücklich gewählt war³⁾; eher hätte die Rubrik die Ueberschrift »Harz« tragen können, denn die verschiedenen Tabacksharze machen jedenfalls weit über 50 pCt. des Aetherextraktes aus.

Wenn man Taback mit Aether extrahirt und den vom grössten Theil des letzteren befreiten Auszug mit Alkohol versetzt, so geseht die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, ein Vorgang, welcher auf der plötzlichen Ausscheidung des in kaltem Alkohol völlig unlöslichen Pflanzenwachses beruht. Um dieses rein zu erhalten, braucht man die Masse nur häufig mit Alkohol zu erwärmen und das beim Erkalten auskrystallisirende Wachs abzufiltriren. Nach 8—10 maliger Wiederholung dieser Operation stellt dasselbe eine schlohweisse, atlasglänzende Masse von sehr lockerer Beschaffenheit dar, welche bei 63.0° C. schmilzt und im geschmolzenen Zustande ganz dem weissen Pflanzenwachs gleicht.

Aus 300 g Kentucky-Taback, welcher für besonders reich an Fett gehalten wird, liessen sich nur 0.42 g Wachs extrahiren, was also einen

¹⁾ Nessler. Der Taback, seine Bestandtheile und Behandlung. Mannheim 1867. Beilage zu p. 11.

²⁾ Nessler. Der Taback, seine Bestandtheile und Behandlung. Mannheim 1867. p. 28 und 149.

³⁾ Ueberdies wird den fermentirten Tabacken auch schon durch Aether allein eine erhebliche Menge Nikotin entzogen, wie ich direkt nachgewiesen habe (vergl. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. XXI, p. 25).

Gehalt von 0,14 pCt. ergibt. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,0785 g Substanz lieferten 0,2386 g Kohlensäure = 0,06507 g Kohlenstoff und 0,1005 g Wasser = 0,01117 g Wasserstoff.

II. 0,1285 g Substanz lieferten 0,3918 g Kohlensäure = 0,10686 g Kohlenstoff und 0,1635 g Wasser = 0,01817 g Wasserstoff.

Es berechnet sich hieraus folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Im Mittel
C	82,90	83,16	83,03 pCt.
H	14,22	14,14	14,18 »
O	2,88	2,70	2,79 »
	100,00	100,00	100,00 pCt.

Die Formel $C_{70}H_{140}O_2$ verlangt folgende procentische Werthe:

C	83,00 pCt.
H	13,83 »
O	3,17 »
	100,00 pCt.

Es liess sich übrigens aus dem Wachs eine kleine Menge eines in kaltem Aether schwer löslichen Körpers abscheiden, welcher bei $51^{\circ}C$. schmilzt, und die Elementaranalyse des so gereinigten Waxes lieferte Zahlen, welche mehr mit der Formel des Melissinsäure-Melissylesters, $C_{60}H_{120}O_2$, übereinstimmten.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über gewisse Bestandtheile des Cigarrenrauches¹⁾ habe ich ebenfalls einen wachsartigen Stoff aus den Condensationsprodukten des Rauches abgeschieden. Die Elementaranalyse dieses bei $64,5^{\circ}C$. schmelzenden Körpers, welcher sich hinsichtlich seiner äusseren Beschaffenheit und seiner Löslichkeit in Alkohol und Aether ganz wie das Tabackswachs verhält, führte zu folgenden Zahlen:

Substanz a.

I. 0,2600 g Substanz lieferten 0,8075 g Kohlensäure = 0,22023 g Kohlenstoff und 0,3485 g Wasser = 0,03872 g Wasserstoff.

II. 0,1352 g Substanz lieferten 0,4200 g Kohlensäure = 0,11455 g Kohlenstoff und 0,1780 g Wasser = 0,01978 g Wasserstoff.

Substanz b.

III. 0,0630 g Substanz lieferten 0,1975 g Kohlensäure = 0,05386 g Kohlenstoff und 0,0847 g Wasser = 0,00941 g Wasserstoff.

IV. 0,0900 g Substanz lieferten 0,2820 g Kohlensäure = 0,07691 g Kohlenstoff und 0,1228 g Wasser = 0,01364 g Wasserstoff.

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 1882, Bd. 244, p. 64.

Es berechnen sich hieraus die folgenden procentischen Werthe:

C	84.70	84.72	85.50	85.46 pCt.
H	14.89	14.63	14.94	15.16 »
	99.79	99.35	100.44	100.62 pCt.

Die Präparate a und b waren aus den bei zwei verschiedenen Rauchversuchen gewonnenen Condensationsprodukten abgeschieden. Beide Substanzen stellen wohl jedenfalls mehr oder minder stark unreinigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine im engeren Sinne) dar, welche sich aus dem Tabackwachs durch trockene Destillation gebildet haben.

444. C. Scheibler: Beitrag zur Kenntniss der Bildung des Saccharins aus den Glycosen.

(Eingegangen am 27. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Arbeiten, die nicht allein den Zweck hatten grössere Mengen von Saccharin für weitere Untersuchungen über diesen interessanten Körper zu gewinnen, sondern auch auf die Erforschung der chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der alkalischen Erden auf die Glycosen (Dextrose, Laevulose und das Gemisch derselben, den Invertzucker) gerichtet sind, habe ich stets beobachten können, dass die mit Kalk versetzten Lösungen der genannten Zuckerarten lebhaft Sauerstoff aus der Luft verschlucken. Ob diese Einwirkung des Sauerstoffs eine nothwendige Bedingung bei der Saccharinbildung ist, oder die Oxydationsvorgänge der Entstehung grösserer Saccharinmengen hinderlich sind, hoffe ich durch sorgfältige Versuche, die bereits in Angriff genommen sind, bald entscheiden zu können.

Bei der Auflösung der Glycosen in wässerigem Ammoniak findet wie bekannt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung statt, welche sich durch Gelb- bis Braunfärbung kenntlich macht, und wobei die Alkalität der Mischung allmählich abnimmt. Ob man bei dieser Ammoniak-Einwirkung eine grössere Ausbeute an Saccharin aus den Glycosen erzielt, als bei der Einwirkung der alkalischen Erden, hoffe ich ebenfalls bald festzustellen, und ist es Zweck dieser vorläufigen Notizen, mir Arbeiten in den hier bezeichneten Richtungen vorzubehalten.

445. Th. Poleck und K. Thümmel: Ueber einige neue Silberverbindungen.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von H. Gutzeit¹⁾ vorgeschlagene und in die zweite Auflage der deutschen Pharmacopoe aufgenommene Prüfung auf Arsen, die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf concentrirte Silbernitratlösung, ist ebenso charakteristisch wie empfindlich.

In einem Reagircyllinder wird Zink mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und die auf Arsen zu prüfende Substanz zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropfen von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht worden ist. Bei Gegenwart von Arsen färbt sich die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet, welcher allmählich nach der Mitte zu sich verbreitert und endlich den ganzen Fleck schwärzt, während dies auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher stattgefunden hat. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwicklung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, der Fleck wird rasch schwarz. — Wird der Fleck, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz, gleichzeitig röthet er blaues Lakmuspapier, obgleich die concentrirte Silberlösung neutral reagirt.

Es stellte sich bald heraus, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoff ganz ähnliche Flecke hervorrufen, während Antimonwasserstoff sich in etwas abweichender Weise verhält.

Die praktische Verwerthung und das Verständniss des chemischen Vorganges dieser Reaktion machte ein eingehendes Studium derselben nothwendig, welches uns längere Zeit beschäftigte und zur Entdeckung einiger neuen Doppelverbindungen des Silbers geführt hat, von denen allerdings nur ein Theil isolirt und in fester Form erhalten werden konnte.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silbernitratlösung.

Wenn man ein mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung benetztes Papier — wir verstehen unter concentrirter Silberlösung stets eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 0.7 oder 1 Theil Wasser —

¹⁾ Pharmaceutische Zeitung 1879, S. 263.

der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, so erscheint ein gelber bis gelblich grüner Fleck, welcher sich mit einem schwarzen Rande umgibt und von diesem aus nach längerer Einwirkung schwarz wird. Wird er mit Wasser benetzt, so verändert sich die gelbe bis gelbgrüne Farbe zunächst nicht, erst nach längerer Zeit geht sie in Schwarz über. Der Fleck zeigt deutlich saure Reaktion. Wendet man statt einer concentrirten Silberlösung eine solche aus 1 Theil Nitrat und 2 Theilen oder mehr Wasser an, so erhält man keine gelbgrüne Färbung des Spiegels, sondern die befeuchtete Stelle wird gleichmässig braunschwarz oder schwarz, je nach der Stärke und Zeit der Einwirkung des Gases.

Zur Isolirung dieser gelben Verbindung wurde in eine concentrirte Silberlösung unter beständigem Schütteln solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, als noch eine Reaction stattfand, und zwar bis zu dem Zeitpunkt, wo durch das aus der Silberlösung entweichende Gas Jodzinkstärkelösung gebläut wurde. Unter lebhafter Absorption des Gases und beträchtlicher Temperaturerhöhung entstand ein gelbgrüner Niederschlag. Wurde die Silberlösung beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff nicht geschüttelt, so bildete sich um das Gasrohr und an der Wandung der Vorlage schwarzes Schwefelsilber, welches dann beim Schütteln wieder verschwand. Der Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser und mit Alkohol, er wird schwarz durch Abscheidung von Schwefelsilber, während Silbernitrat in Lösung geht. Durch verdünnte Salpetersäure — 1 Theil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 und 2 Theilen Wasser — wird er nicht wesentlich verändert, er lässt sich dann bis auf eine geringe Silberreaction im Filtrat auswaschen. Bei längerem Auswaschen tritt aber auch hier eine Zersetzung der grüngelben Verbindung ein. Das Filtrat vom Niederschlage reagirt stark sauer, es enthält noch unzersetztes Silbernitrat, aber keine Spur Schwefelsäure, und giebt nach dem Uebersättigen mit Kaliumhydroxyd ein stark ammoniakhaltiges Destillat.

Der lufttrockne Niederschlag verlor bei 150° C. nur 0.54 pCt. an Gewicht und blieb auch bei 180° C. unzersetzt. Er ist dann ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, ohne krystallinische Struktur und empfindlich gegen die Einwirkung des Lichts. Durch Wasser wird er in Schwefelsilber und Silbernitrat zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen entwickeln sich zunächst rothe Dämpfe, gleichzeitig schwärzt sich die Verbindung, bei stärkerem Erhitzen geht dann Schwefel als Schwefeldioxyd fort und endlich bleibt beim starken Glühen mit Hilfe des Gebläses nur metallisches Silber zurück.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt, das Silber als Chlorsilber und im Filtrat die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Ein anderer Theil des Niederschlags wurde zur Bestimmung der Salpetersäure vorsichtig erhitzt, so lange

sich noch rothe Dämpfe entwickelten und dann gewogen. Durch starkes Glühen wurde dann das Silber als solches bestimmt.

1.0038 g der Verbindung gaben 1.0373 g Chlorsilber und 0.6138 g Baryumsulfat.

0.9465 g gaben 0.0925 g NO_2 und 0.7330 g Silber.

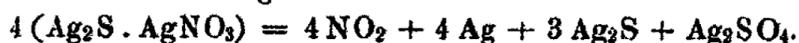
0.8580 g gaben 0.0840 g NO_2 und 0.6600 g Silber.

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag ₃	77.46	77.70	77.44	76.92 pCt.
S	7.67	8.39	—	—
NO_3	14.87	—	13.16	13.19
	100.00			

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



und zersetzt sich beim gelinden Erhitzen



Wird durch Fällung erhaltenes Schwefelsilber mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbes, bis grüngelbes Pulver ab unter Bildung von Silbernitrat und -sulfat. Es ist dies wesentlich die vorstehend beschriebene Doppelverbindung.

Bei Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 erfolgt die Oxydation rascher. Auch hier entsteht zuweilen anfangs die Verbindung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$, oft aber scheidet sich ein violettbraunes, kermesfarbiges Pulver ab, welches beim Kochen mit erneuter Salpetersäure endlich aufgelöst wird. Dieselbe Verbindung wurde durch Eintragen von Schwefel in mässig erwärmte, concentrirte Silberlösung unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd erhalten nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieser Doppelverbindung trägt man in eine im Wasserbade erwärmte Lösung von 40 Theilen Silbernitrat und 30 bis 35 Theilen Wasser nach und nach 5 Theile reinen Schwefels unter beständigem Umrühren ein. Anfangs scheidet sich grüngelbes Doppelnitrat ab, welches wechselnde Mengen von $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ enthält. Bei fortschreitender Oxydation durch wiederholtes Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne zersetzt sich das Doppelnitrat vollständig in die Sulfatverbindung des Schwefelsilbers. Sobald kein freier Schwefel mehr vorhanden ist, was durch Behandeln des trocknen Pulvers mit Schwefelkohlenstoff erkannt wird, wäscht man das braunviolette Pulver zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure und 25 Theile Wasser), schliesslich mit etwas Weingeist aus und trocknet bei 100° im Luftbade.

Die Verbindung ist ein schweres, kermesfarbiges Pulver ohne krystallinische Struktur. Es löst sich beim Kochen in Salpetersäure, wird durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und Silbersulfat, durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte in Chlorsilber und Schwefelsilber zerlegt, während im letzteren Falle beim Erhitzen sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bis 180° erhitzt bleibt die Verbindung unzeretzt, beim Glühen giebt sie Schwefeldioxyd aus und hinterlässt metallisches Silber.

1.6657 g der Verbindung gaben 0.7175 g Ag_2S und 0.8926 g Chlorsilber.

1.5629 g gaben 1.2250 g Silber.

1.9366 g gaben 1.9810 g Chlorsilber und 0.8249 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	77.09	77.79	78.37	76.92 pCt.
S	5.72	5.56	—	—
SO_4	17.19	—	—	17.54
	100.00			

Diese beiden Doppelverbindungen des Silbers zeigen grosse Analogie mit den von H. Rose¹⁾ und Jacobsen²⁾ beschriebenen Doppelverbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilbernitrat und -sulfat.

Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat.

Durch die Arbeiten von Lassaigne³⁾, Simon⁴⁾ und A. W. Hofmann⁵⁾ kennen wir das Verhalten des Arsenwasserstoffs zu einer verdünnten Silbernitratlösung. Es scheidet sich hierbei metallisches Silber ab, während sich arsenige Säure und freie Salpetersäure in der Lösung befinden. Lassaigne benutzte zuerst diese Reaktion zum Nachweis des Arsens. — Ganz anders wirkt Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Silberlösung ein. Wie bereits im Eingang des Artikels erwähnt, färbt Arsenwasserstoff bei langsamer Einwirkung ein mit concentrirter Silbernitratlösung betupftes Filtrirpapier citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet und sich gleichzeitig saure Reaktion einstellt. Wenig Salpetersäure verändert die gelbe Farbe nicht, während grössere Mengen derselben durch ihren Wassergehalt den Fleck schwärzen. Wird die so benutzte Salpetersäure vorsichtig mit Ammoniak überschichtet, so entsteht an der Be-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 13, S. 67.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 68, S. 410.

³⁾ Journ. Chemie med. Bd. 16, S. 685.

⁴⁾ Gmelin, Lehrb. d. Chem. Bd. II, S. 758.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 287.

rührungsfläche eine gelbe Zone von Silberarsenit. Mit Wasser befeuchtet wird der gelbe Spiegel des Flecks sofort schwarz. Es ist dies ein prägnanter Unterschied gegenüber den gelben Flecken, welche durch Schwefelwasserstoff entstehen und zunächst durch Wasser unverändert bleiben. Ammoniakgas färbt den Fleck ebenfalls sofort schwarz. Die Grenze für die Entstehung der gelben Färbung ist in der Concentration der Silberlösung, 1 Theil Silbernitrat auf 2 Theile Wasser, gegeben, darüber hinaus, schon bei 3 Theilen Wasser, entsteht ein brauner oder schwarzer Fleck.

Um das Verständniss dieser Reaktionen zu gewinnen, wurden concentrirte Silberlösungen direkt mit Arsenwasserstoff behandelt. Wir benutzten dabei nicht reinen Arsenwasserstoff, sondern entwickelten denselben in gewohnter Weise aus Zink, arseniger Säure und Schwefelsäure oder Salzsäure. Schon die ersten Blasen des Gases färben concentrirte Silberlösung intensiv citronengelb, ohne einen Niederschlag zu bilden, die Flüssigkeit röthet aber sofort Lackmus. Diese Gelbfärbung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Zusatz von Salpetersäure, ein bis zwei Tage bestehen, dann wird die Lösung farblos und enthält neben arseniger Säure auch Arsensäure, während sich eine entsprechende Menge metallisches Silber abscheidet. Beim Erwärmen wird die gelbe Lösung jedoch sofort entfärbt unter Abscheidung von metallischem Silber. Dasselbe geschieht, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird, sie schwärzt sich und giebt dann ein farbloses Filtrat. Dieselbe Schwärzung tritt ein, wenn auf die gelbe Lösung Arsenwasserstoff nachhaltig einwirkt. Sie wird nicht durch Ferrosulfat, wohl aber durch metallisches Zink leicht zersetzt. Setzt man zu der gelben Verbindung eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser, so scheidet sich Schwefelsilber ab, welches sich aber beim Umschütteln fast ganz wieder auflöst, wahrscheinlich unter Bildung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindung.

Wenn man in eine concentrirte Silberlösung vorsichtig fein gepulvertes, reines Arsen in kleinen Portionen einträgt, so färbt sich die Lösung sofort gelb und reagirt sauer durch freie Salpetersäure. Bei grösseren Mengen von Arsen tritt eine heftige Reaktion ein, unter Entwicklung von Stickoxyd scheidet sich metallisches Silber ab und bildet sich arsenige Säure. Auch verdünntere Silberlösungen zeigen gegen metallisches Arsen dieselben Erscheinungen, wenn sie im Wasserbade erwärmt werden. — Schliesslich bildet sich diese Verbindung auch, wenn Arsenwasserstoff über Silbernitrat geleitet wird, welches man in einem Rohre schmelzend vertheilt und erkalten gelassen hat. Die ersten Gasblasen rufen die gelbe Färbung hervor, während wenige Sekunden nachher Schwärzung des Silbers eintritt.

Um die fragliche gelbe Arsenverbindung zu isoliren und rein darzustellen, wurden eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Versuche leider ohne Erfolg angestellt.

Ein rascher Strom Arsenwasserstoff wurde in die unter 0° abgekühlte, concentrirte Silberlösung geleitet. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer eigelb gefärbten, krystallinischen Masse, welche sich beim Aufthauen unter Abscheidung von Silber rasch schwärzte.

Als wir unter denselben Verhältnissen der Silberlösung $\frac{1}{4}$ Volumen absoluten Alkohol zusetzten, fand eine Abscheidung von gelben Krystallen statt, welche zwar sofort von der Flüssigkeit getrennt wurden, sich aber beim Abpressen und Trocknen zersetzten.

Sowohl trocknes, wie frisch gefälltes, noch feuchtes Silberarsenit wurden theils mit Silberlösung, theils mit trockenem Silbernitrat zusammengerieben, ohne dass eine Umsetzung in die gelbe Verbindung stattfand.

Da es nicht gelang die gelbe Silberverbindung für die Analyse zu isoliren, so konnte nur die Untersuchung ihrer Zersetzungsprodukte zur Kenntniss ihrer Constitution führen.

Die Thatsache, dass die gelbe Verbindung mit Wasser sich in metallisches Silber zerlegt, während das Filtrat arsenige Säure und freie Salpetersäure neben überschüssigem Silbernitrat enthält, liess über den einzuschlagenden Weg keinen Zweifel. Wurde das relative Verhältniss des abgeschiedenen Silbers zu arseniger Säure und Salpetersäure festgestellt, so war die Zusammensetzung der gelben Verbindung gegeben, auch wenn nur unbestimmte Mengen derselben in Arbeit genommen wurden, wie dies hier nicht anders möglich war.

Wir lösten fast immer 20—25 g Silbernitrat in gleichen Theilen Wasser auf und leiteten in diese Lösung solange Arsenwasserstoff, bis die gelbe Farbe derselben in eine grügelbe überging. Dann wurde die 5—6fache Wassermenge zugesetzt und das abgeschiedene Silber als solches gewogen. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlor-natrium entfernt und dann die freie Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ Normalkali und die arsenige Säure mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt, letztere in einem Fall auch als arsensaures Ammon-Magnesium gefällt. Einmal wurde durch Destillation des Filtrats vom Silber mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, das entstandene Ammoniak mit Nessler'scher Lösung in dem vortrefflichen Wolff'schen Colorimeter bestimmt. Die Menge des vorhandenen Ammoniaks — 0.001 g — war so gering, dass dessen Bildung für die Entstehung der gelben Verbindung völlig gleichgültig, und sicher nur durch die Einwirkung des freien Wasserstoffs auf die vorhandene Salpetersäure, beziehungsweise das Silbernitrat, bedingt ist.

1. Auf 0.2267 g Silber wurden 0.0089 g Arsen gefunden, mithin wäre das Atom-Verhältniss zwischen Arsen und Silber = 1:6.9.

2. Auf 0.7644 g Silber wurden 0.4216 g NO_3 und 0.0757 g Arsen gefunden. Es verhalten sich daher $\text{As}:\text{Ag}:\text{NO}_3$ wie 1:7:7.

3. Auf 5.8581 g Silber wurden 3.3573 g NO_3 und 0.636 g Arsen gefunden, mithin $\text{As}:\text{Ag}:\text{NO}_3 = 1:6.4:6.4$.

4. Auf 1.9125 g Silber wurden 0.2202 g Arsen gefunden. Atomverhältniss = 1 As:6.05 Ag.

Bei den Analysen 1. und 2. ist etwas zu wenig Arsen gefunden worden, weil die vollständige Trennung der arsenigen Säure vom metallischen Silber, beziehungsweise die Zersetzung der Doppelverbindung nur durch längeres Behandeln mit Wasser zu ermöglichen ist, doch lassen sämtliche Analysen keinen Zweifel darüber, dass die gelbe Verbindung durch nachstehenden Prozess entsteht:



und ihre Zersetzung durch Wasser durch die Gleichung ausgedrückt wird:



Es liegt also hier eine bisher unbekante Doppelverbindung des Arsens mit Silbernitrat — $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ — vor, welche bei starker Abkühlung ihrer Lösung in gelben Krystallen neben Silbernitrat erhalten wurde, welche aber schon beim Trocknen sich zersetzen, in wenig Wasser mit intensiv gelber, bis grüngelber Farbe leicht löslich sind, durch Salpetersäure nicht, wohl aber durch Wasser zersetzt werden, und bei der in Rede stehenden Arsenprobe die gelben Flecke veranlassen.

Ihre Zusammensetzung wurde zweifellos bestätigt durch die in analoger Weise ausgeführte Analyse des Produkts der oben beschriebenen Einwirkung von Arsen auf concentrirte Silberlösung, wobei dieselbe Doppelverbindung entsteht.

Auf 0.6198 g metallischen Silbers wurden 0.150 g Arsen gefunden. Atomverhältniss des Arsens zu Silber = 1:3.

Der Prozess ihrer Entstehung wird hier durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:



Diese Verbindung ist völlig analog den vorstehend beschriebenen Doppelverbindungen des Schwefelsilbers, nur spricht sich in ihrer Zusammensetzung der chemische Charakter des dreiwertigen Arsens aus.

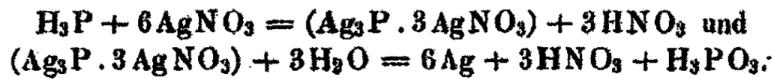
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf concentrirte Silberlösung.

Phosphorwasserstoff verhält sich gegen concentrirte Silbernitratlösung und gegen damit benetztes Papier in jeder Beziehung wie Arsenwasserstoff. Die benetzte Stelle wird zuerst eigelb, dann umsäumt sie sich zunächst mit einem braunen, später schwarzen Rande und wird schliesslich bei längerer Einwirkung des Gases schwarz. Der gelbe Fleck lässt sich in Nichts von dem Arsenfleck unterscheiden, er wird durch wenig Salpetersäure nicht verändert, dagegen beim Benetzen mit Wasser oder, wenn man ihn Ammoniakdämpfen aussetzt, sofort schwarz. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in concentrirte Silbernitratlösung treten ganz dieselben Erscheinungen auf wie bei Arsenwasserstoff, die Analogie ist eine vollständige. Die Lösung färbt sich sofort gelb bis grüngelb und wird schliesslich schwarz. Auch hier gelingt es nicht, die gelbe Verbindung zu isoliren, ihre der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung wurde aus der Untersuchung ihrer Zersetzungsprodukte durch Wasser erschlossen.

Bei dem ständigen Arsengehalt des Phosphors eignete sich Phosphorzink und phosphorige Säure nicht zur Darstellung von Phosphorwasserstoff. Es wurde dagegen ein arsenfreies Phosphorwasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Jodphosphonium erhalten. Wird das Gas unverdünnt in die concentrirte Silberlösung geleitet, so entzündet sich sofort jede Blase. Wir liessen daher während der Operation einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat gehen und regelten die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs durch tropfenweises Zufließen der verdünnten Kalilauge. Die Vorlage wurde mit Eis gekühlt und die Operation unterbrochen, sobald die grüngelbe Farbe der Lösung eintrat. Wurde letztere dann mit 20—25 Theilen Wasser verdünnt, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag unter schwacher Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Nachdem die Flüssigkeit öfter umgerührt war, wurde der Niederschlag nach einigen Tagen abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Salpetersäure oxydirt. Sein Silbergehalt wurde als Chlorsilber und sein Phosphorgehalt als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlornatrium entfernt, Phosphorsäure und freie Salpetersäure nach Zusatz einer entsprechenden Menge Chlorbaryum nebeneinander nach der Methode von Maly¹⁾ mit $\frac{1}{10}$ Normalkali gemessen, erstere dann durch molybdänsaures Ammon abgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat gewogen, während die ihr entsprechenden Cubikcentimeter Normalkalilösung von der Gesamtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter abgezogen wurden. Der

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 15, 417.

Rest derselben entsprach der vorhandenen Salpetersäure. Die Bildung und Zersetzung dieser gelben Phosphorverbindung erfolgt analog jener des Arsens:



Die phosphorige Säure oxydirt sich zum Theil auf Kosten der freien Salpetersäure und des salpetersauren Silbers zu Phosphorsäure, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht.

Auf 2.4504 g Silber wurden 0.0169 g Phosphor im Niederschlag und 0.3030 g Phosphorsäure, entsprechend 0.0958 g Phosphor, und 1.3104 g Salpetersäure im Filtrat gefunden.

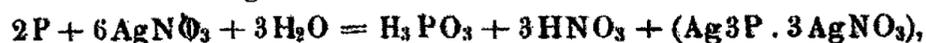
Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte des Phosphors zum Silber und der Salpetersäure = 1:6.2:5.5.

Das fehlende Gewicht an Salpetersäure ist zur Oxydation der phosphorigen Säure verbraucht.

Wenn daher sowohl bezüglich der analogen Eigenschaften und der Entstehung der gelben Verbindung, sowie nach den Resultaten der Analyse ihrer Zersetzungsprodukte kaum ein Zweifel bestehen kann, dass sie auch jene der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung, $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$, besitzt, so vollzieht sich ihre Zersetzung durch Wasser nicht so glatt, wie beim Arsen. Es bildet sich zuerst immer schwarzes Phosphorsilber und demnächst beginnt ein wechselndes Spiel der Verwandtschaften, indem das Phosphorsilber zu metallischem Silber reducirt, die entstehende phosphorige Säure zu Phosphorsäure auf Kosten eines Theils der freigewordenen Salpetersäure oxydirt wird, so zwar, dass man je nach der Länge der Zeit, in welcher man den schwarzen Niederschlag, welcher bald seine Farbe in Grau ändert, mit dem Wasser in Berührung lässt, stets wechselnde Gemische von Silber und Phosphorsilber im Niederschlag, und gleich wechselnde Menge von phosphoriger und Phosphorsäure in der Lösung findet.

Analog ist das Verhalten des Phosphorsilbers, welches aus einer verdünnten, etwa dreiprocentigen Lösung von Silbernitrat durch Phosphorwasserstoff gefällt wird. In diesem Falle bildet sich zunächst schwarzes Phosphorsilber, während sich in der Flüssigkeit weder phosphorige Säure noch Phosphorsäure nachweisen lässt. Bleibt jedoch der Niederschlag nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, so zersetzt er sich, seine Farbe geht in die graue des reducirten Silbers über, und in der Flüssigkeit nimmt die Menge der Phosphorsäure beständig zu, ein Verhalten, welches bei toxikologischen Untersuchungen zur Vorsicht mahnt, um geringe Mengen Phosphor bei Benutzung der Blondlott-Dussart'schen Methode nicht zu übersehen.

Wenn man gewöhnlichen Phosphor in concentrirte Silberlösung einträgt, so scheidet sich sofort Phosphorsilber ab, die Lösung aber färbt sich gelb und reagirt sauer. Es bildet sich daher auch hier, analog dem gleichen Verhalten des Arsens, die gelbe Doppelverbindung nach der Gleichung:



denn die gelbe Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, schwärzt sich sowohl beim Verdünnen mit Wasser, wie beim Erwärmen. Rother Phosphor bildet die gelbe Verbindung nicht, es entsteht in der concentrirten Silberlösung neben freier Säure nur Phosphorsilber, die Flüssigkeit bleibt farblos.

Die Analogie in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den von H. Rose¹⁾ beschriebenen Verbindungen des Phosphorquecksilbers mit Quecksilberchlorid und Nitrat ist unverkennbar.

Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf concentrirte Silbernitratlösung.

Simon²⁾ beobachtete, dass beim Einleiten von Antimonwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung alles Antimon als Antimon-silber nach der Gleichung



gefällt werde. Ist dem Gase Arsenwasserstoff beigemischt, so bleibt das Arsen als arsenige Säure in Lösung. A. W. Hofmann³⁾ schlug dies Verhalten zu einer Trennung von Arsen und Antimon vor, indem er gleichzeitig die Zersetzung des Antimonsilbers durch Weinsäure constatirte.

Aus diesem Verhalten des Antimons konnte mit Sicherheit auf die Existenz einer der Arsen- und Phosphorverbindung analogen Doppelverbindung geschlossen werden. Zu ihrer Darstellung war die Verwendung eines Antimonwasserstoffs mit möglichst wenig freiem Wasserstoff geboten, weil letzterer aus concentrirter Silberlösung metallisches Silber in nicht unbedeutender Menge fällt. Die bekannten Methoden der gleichzeitigen Einwirkung von Zink, Schwefel oder Salzsäure und einer Sauerstoff- oder Chlorverbindung des Antimons, die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Antimonkalium oder eine Legirung von Zink und Antimon, ferner das von Humpert⁴⁾ vorgeschlagene Natrium-amalgam in Wechselwirkung mit Antimonchlorid gaben keine befrie-

¹⁾ H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie 1867, I, S. 655.

²⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie 1844, II, S. 758.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 287.

⁴⁾ Journal für pract. Chemie, Bd. 94, S. 395.

digenden Resultate. Relativ reines Gas neben wenig freiem Wasserstoff wurde erhalten durch Zusammenkneten von 400 Theilen zwei-procentigen Natriumamalgams mit 8 Theilen frisch reducirten und getrockneten Antimons und successives Behandeln dieser Mischung mit Wasser in einem Gasentwicklungsapparat, durch welchen gleichzeitig ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchging.

Beim Einleiten des Gases in eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 0.7 Theilen Wasser trat schon nach dem Eintritt der ersten Blasen saure Reaktion ein, die Flüssigkeit färbte sich gelb und nahm nach einiger Zeit eine grüngelbe Farbe an. Enthält der Antimonwasserstoff zuviel freien Wasserstoff, dann tritt die grüne Farbnuance entweder gar nicht, oder nur sehr vorübergehend auf, dagegen eine Graufärbung von reducirtem Silber. Diese gelbe Doppelverbindung konnte ebensowenig, wie jene des Arsens und Phosphors isolirt werden, ihre Zusammensetzung musste daher auch hier aus ihren Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

Zur Analyse wurde die Lösung bei Eintritt der grüngelben Färbung in die 15—20fache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schwarzer Niederschlag absonderte. Die Flüssigkeit wurde dann unter öfterem Umrühren bis 70—80° erwärmt, um die Zersetzung zu vollenden und 24 Stunden bei Seite gestellt. In dem Filtrat wurde nach Beseitigung des überschüssigen Silbernitrats die freie Salpetersäure durch $\frac{1}{10}$ Normalkali und im Niederschlag das Silber als Chlorsilber, das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bestimmt.

1) Auf 0.1768 g Silber wurden 0.1109 g Salpetersäure und 0.0318 g Antimon gefunden. Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte von Antimon, Silber und Salpetersäure = 1 : 6.2 : 6.4.

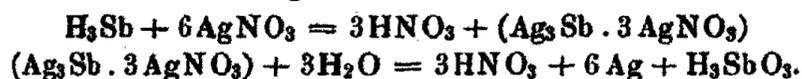
2) Auf 0.2465 g Silber wurden 0.1462 g Salpetersäure und 0.0462 g Antimon gefunden.

Mithin $\text{Sb} : \text{Ag} : \text{HNO}_3 = 1 : 5.94 : 6.06$.

Um nun auch die absoluten Mengen des Silbers und des Antimons in dem Niederschlage kennen zu lernen, wurde derselbe für eine neue Analyse bei 100° getrocknet.

3) Auf 0.3803 g Silber wurden 0.2265 g Salpetersäure und 0.0652 g Antimon gefunden.

Es verhalten sich mithin $\text{Sb} : \text{Ag} : \text{HNO}_3 = 1 : 6.5 : 6.6$ und in dem Niederschlage würde auf 6 Atome Silber 1 Molekül normale antimonige Säure enthalten sein. Die Bildung und Zersetzung der gelben Verbindung des Antimonsilbers mit Silbernitrat werden daher in nachstehenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



Die letztere Gleichung setzt in 100 Theilen des Niederschlags voraus:

	Berechnet	Gefunden
Silber	79.06	77.80 pCt.
Antimon	20.93	19.05 »

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird wohl noch nicht ganz wasserfrei gewesen sein, er enthielt keine Antimonsäure.

Um auch das Verhalten des metallischen Antimons gegen concentrirte Silbernitratlösung kennen zu lernen, wurden nach und nach 2 g durch Reduktion von Antimonchlorid erhaltenes Antimon in Mengen von 0.01 g in eine abgekühlte Lösung von 5 g Silbernitrat in 3.5 g Wasser eingetragen. Die ersten Mengen von Antimon schwärzen sich durch Bildung von Antimonsilber, die Flüssigkeit reagirt sauer, färbt sich aber nicht gelb. Bald aber tritt bei weiterem Eintragen eine überaus lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es entwickeln sich Stickstoffoxyde, die schwarze Farbe macht einer grauen Platz und ihre saure Reaktion verschwindet vollständig. Die breiartige Masse wird kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung der salpetrigen Säure aufhört und dann mit Wasser das überschüssige Silbernitrat ausgewaschen. Man erhält so nach dem Trocknen bei 100° ein hellgraues Pulver, welchem Salzsäure nur antimonige Säure und keine Spur Antimonsäure entzieht.

Bei der Analyse wurde das Silber als Chlorsilber und das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt.

- 1) 0.8261 g des Präparats gaben 0.4478 g Sb_2O_3 und 0.3290 g Ag.
- 2) 0.7723 g gaben 0.4262 g Sb_2O_3 und 0.3460 g Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Sb_2O_3	57.21	54.21	55.18 pCt.
2 Ag	42.77	39.82	44.80 »

Es entsteht also in dieser Reaktion nicht die gelbe Doppelverbindung wie beim Arsen, Phosphor und Schwefel, sondern im Anfang derselben wohl Ag_3Sb , welches aber rasch reducirt wird. In nachstehender Gleichung findet dieser Prozess seinen Ausdruck:



Die durch die Analyse gefundenen Zahlen entsprechen annähernd dem Verhältniss von 2 Atomen Silber zu einem Molekül Sb_2O_3 .

Wird eine verdünnte Silbernitratlösung, etwa 1:80, mit metallischem Antimon bei Wasserbadwärme behandelt, so bildet sich nur Antimonsilber, während die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer reagirt.

Was nun den sichtbaren Verlauf der Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf mit concentrirter Silberlösung benetztes Papier anbelangt, so färbt sich die betupfte Stelle an ihrer Peripherie dunkelbraunroth bis schwarz, während sich der Spiegel des Flecks je nach Dauer oder Intensität der Reaction entweder gar nicht, oder nur schwach grau färbt, saure Reaction annimmt und durch Ammoniak geschwärzt wird. Ist die Silberlösung verdünnter, 1 Theil Nitrat in 2 Theile Wasser, so wird der Spiegel braunroth, bei 1 Theil Nitrat in 3 und mehreren Theilen Wasser wird er schwarz.

Einwirkung von Wasserstoff auf concentrirte Silberlösung.

Da sämmtliche zu vorstehend beschriebenen Versuchen benutzten Gase mehr oder weniger freien Wasserstoff enthielten, so war es von Interesse, die Einwirkung dieses Gases auf concentrirte Silberlösung zu studiren.

Setzt man ein mit dieser Lösung betupftes Filtrirpapier der Einwirkung von reinem Wasserstoff aus, so bildet sich nach einiger Zeit um den Fleck ein schwach bräunlich gefärbter Ring, während der innere Raum ungefärbt bleibt. Befeuchtet man einen solchen Fleck mit Wasser, so bleibt er unverändert, röthet aber blaues Lakmuspapier.

Es wurde in eine concentrirte Silberlösung so lange Wasserstoffgas geleitet, als noch eine Abscheidung von metallischem Silber stattfand. Eine Bildung von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs konnte bei der Operation nicht beobachtet werden. Das durch die Silberlösung strömende Gas färbte weder Jodzinkstärkelösung, noch Ferrosulfatlösung. Die Silberlösung reagirte aber nach kurzer Zeit sauer und gab mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd in der Wärme behandelt ein ammoniakhaltiges Destillat. — Silberlösungen mit einem geringeren Gehalt an Nitrat, auch noch bei 1 Theil auf 10 Theile Wasser gaben dasselbe Resultat, wenn auch in schwächerem Grade.

Die vorstehend beschriebenen Doppelverbindungen des Silbers zerfallen in zwei Gruppen, in die eine Gruppe des Schwefelsilbers, welches sich zu einem Molekül mit einem Molekül Silbernitrat und Silbersulfat verbindet — dieses Verhalten lässt zweifellos auf analoge Verbindung des Selens und Tellurs schliessen —, und in eine zweite Gruppe, in welcher je ein Molekül Ag_3As , Ag_3P und Ag_3Sb mit drei Molekülen Silbernitrat vereinigt ist. Wie zu erwarten war, zeigten diese letzteren Doppelverbindungen die grösste Analogie in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten.

Was ihre Verwerthung für analytische Zwecke anbelangt, so ist die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf concentrirte Silberlösung eine ebenso charakteristische wie empfindliche und dabei überaus einfach

und rasch ausführbare Reaktion zum Nachweis der kleinsten Mengen Arsen, wenn sie in der Eingangs dieser Arbeit beschriebenen Weise angestellt wird. Die charakteristischen, ei- bis citronengelben Flecke der Arsenverbindung mit ihrem braunschwarzen Rande werden beim Benetzen mit Wasser sofort schwarz, während die durch Schwefelwasserstoff entstandenen, etwas mehr grünlichgelben Flecke durch Wasser zunächst völlig unverändert bleiben und die Flecke der Antimonverbindung im braunen Rande einen grauweißen Spiegel zeigen.

Nur die durch die Phosphorverbindung veranlassten Flecke sind weder in ihrer Farbe, noch in ihrem Verhalten gegen Wasser von den Flecken des Arsens zu unterscheiden. Da aber alle hier in Betracht kommenden Phosphorverbindungen, Phosphormetalle, Hypophosphite und phosphorige Säure durch Behandeln mit Chlor oder Brom sich leicht zu Phosphorsäure oxydiren lassen, und diese durch nascenten Wasserstoff nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt wird, während dies bei der Arsensäure der Fall ist; so kann in den gewiss nur selten vorkommenden Fällen die in Frage stehende Phosphorverbindung leicht aus dem Untersuchungsobjekt beseitigt werden, ohne die Erkennung des Arsens irgend wie zu beeinträchtigen. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure können in der Lösung leicht durch Zusatz von ein Paar Tropfen Jodlösung bis zur Gelbfärbung entfernt werden, wie dies die deutsche Pharmacopoe bereits vorschreibt. Im Uebrigen müssen natürlich auch bei dieser Arsenprobe alle Bedingungen wie bei der Benutzung des Marsh'schen Apparats eingehalten werden, namentlich sind salpetersaure Salze im Untersuchungsobjekt vorher zu beseitigen.

Was noch die Empfindlichkeit dieser Arsenprobe anbelangt, so gaben 0.006 mg arseniger Säure, entsprechend 0.005 mg Arsen nach 15 bis 20 Minuten noch einen deutlich erkennbaren gelben Fleck, welcher durch Wasser, wenn auch nicht schwarz, so doch noch braun gefärbt wurde. Bei 0.015 mg Arsen tritt die charakteristische Gelbfärbung bereits nach 5 Minuten auf und der Fleck wird beim Benetzen mit Wasser schwarz. Dagegen soll der Marsh'sche Apparat noch den Nachweis von 0.01 mg Arsen gestatten¹⁾. Bei mehrfach angestellten Versuchen wollte es erst bei 0.04 mg Arsen gelingen, einen deutlichen Spiegel im Glasrohr zu erhalten, aber mit demselben konnten keine weiteren Versuche behufs Feststellung seiner Identität angestellt werden.

Breslau, Laboratorium des Professor Poleck.

¹⁾ Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, 1875, S. 121.

446. Hans Jahn: Elektrolytische Studien.

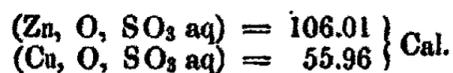
[Der kais. Akad. d. Wissensch. vorgelegt in der Sitzung vom 12. Juli 1883.]

(Eingegangen am 3. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Faraday'sche elektrolytische Gesetz, welches bekanntlich aussagt, dass Ströme von gleicher Intensität innerhalb verschiedener Elektrolyte gleich viele Valenzen aufzulösen im Stande sind, ist der einzige feste Punkt, der bisher in der Lehre von der Elektrolyse gewonnen ist, und gerade dieses Gesetz bietet bei der einheitlichen Beschreibung der elektrolytischen Phänomene die grössten Schwierigkeiten.

Wenn wir uns fragen, welcher Art die verschiedenen Leistungen sind, die dem Strom beim Durchfliessen eines Elektrolyten auferlegt werden, so können wir im Wesentlichen zweierlei Arbeitsleistungen unterscheiden: chemische Arbeit, insofern der Strom die Affinität der Ionen zu einander so weit zu lockern hat, dass sie sich von einander trennen können, und physikalische Arbeit, insofern der Leitungswiderstand des Elektrolyten zu überwinden ist. Das Faraday'sche Gesetz verlangt nun, dass bei der Zerlegung chemisch äquivalenter Mengen verschiedenartiger Elektrolyte gleich grosse Mengen von Elektrizität verbraucht werden, die Batterie muss mithin in allen Fällen gleich grosse Verluste an lebendiger Kraft erleiden, gleichviel welchen Elektrolyten der Strom durchfliesst, so lange die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Ionen chemisch äquivalent sind. Nun lehrt aber die Thermochemie, dass bei der Vereinigung der verschiedenen Ionen mit einander ganz verschiedene Bewegungsgrössen zerstört oder richtiger gesagt, in Wärme verwandelt werden, es müssen also auch bei der Trennung der halben Ionen verschiedene Ausmaasse an lebendiger Kraft, sei es nun in Gestalt von Wärme, oder wie in unserem Falle von Elektrizität, von Aussen her zugeführt worden. Dieser Schluss scheint mir bündig zu sein, will man nicht mit Clausius die Existenz einer bestimmten Affinität zwischen den Ionen in Zweifel ziehen, eine Annahme, zu welcher sich wohl die Mehrzahl der heutigen Chemiker schwer verstehen würde.

Wenn uns also z. B. die Thermochemie lehrt, dass bei der Vereinigung von Zink, Sauerstoff und Schwefelsäure zu Zinksulfat nahezu noch einmal so viel Wärme entwickelt wird, wie bei der Vereinigung von Kupfer, Sauerstoff und Schwefelsäure zu Kupfersulfat, da nach J. Thomsen:



ist, so wird also zu der rein chemischen Leistung bei der Zerlegung

des gelösten Zinksulfates jedenfalls auch nahezu noch einmal soviel Elektrizität verbraucht werden, als bei der Zerlegung des Kupfersulfates. Der Gesamtverbrauch ist nun aber nach dem Faraday'schen Gesetze in beiden Fällen derselbe, es muss also jedenfalls der durch den Leitungswiderstand und etwaige sekundäre Prozesse bedingte Energieverlust im umgekehrten Verhältniss zu der Affinität der Ionen stehen, wie der durch die chemische Arbeit herbeigeführte Verlust an lebendiger Kraft. Schon Faraday hat eine Annahme derart gemacht, indem er meinte, der Leitungswiderstand innerhalb eines Elektrolyten müsse der chemischen Verwandtschaft der Ionen umgekehrt proportional sein.

Erwägungen, wie die in den obigen Sätzen angedeuteten, veranlassten mich, eine Untersuchung zu unternehmen, deren vorläufige Resultate ich mir erlaube, in den nachfolgenden Zeilen der Gesellschaft vorzulegen. Ich verweise betreffs der angewendeten Versuchsmethode auf meine in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien erschienene Abhandlung²⁾. Ich möchte noch bemerken, dass ich meine bisherigen Versuche nur als Orientierungsversuche betrachten kann, und dass ich die Resultate derselben schon heute der Oeffentlichkeit übergebe aus dem einzigen Grunde, um mir das Recht ungestörter Arbeit in der angedeuteten Richtung zu wahren.

Der Versuch musste, falls die obigen Schlussfolgerungen richtig sind, zweierlei ergeben.

Erstens musste die bei der Elektrolyse gelöster Salze in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge der Wärmeabsorption umgekehrt proportional sein, welche durch die Zerlegung des gelösten Salzes bedingt wird, so dass die gesammte, der Kette in Gestalt von Wärme entzogene lebendige Kraft in allen Fällen dieselbe ist, vorausgesetzt, dass immer nur äquivalente Mengen der Salze zersetzt werden.

Zur Prüfung dieser Folgerung elektrolysierte ich gelöstes Kupfersulfat und Zinksulfat, und bestimmte die Wärmemengen, welche während der Abscheidung äquivalenter Mengen von Kupfer beziehlich Zink frei wurden.

Der Versuch ergab für die während der Abscheidung eines Gramms Kupfer an der Kathode frei werdende Wärmemenge:

Concentration der Lösung: $\text{CuSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$

I.	1.822	}	Cal.
II.	1.902		
III.	1.733		
Mittel 1.807			

und gleiche Versuche mit Zinklösung,

$\text{ZnSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$,

¹⁾ Sitzungsber., Bd. 88, II. Abth. Juliheft, Jahrg. 1883, pg. 385.

ausgeführt, ergaben für die während der Abscheidung eines Gramm Zink frei werdende Wärmemenge:

I. 0.977	}	Cal.
II. 0.893		
III. 1.060		
Mittel 0.977		

Diese beiden Versuchsreihen lehren also, dass während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Kupfer, beziehlich Zink aus den Sulfaten die Wärmemengen:

57.372 Cal.

beziehungsweise:

31.608 Cal.

entwickelt werden. Es verhalten sich nun aber diese beiden Wärmemengen zu einander, wie:

1 : 1.81,

während sich die betreffenden Affinitäten

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} (\text{Zn, O, SO}_3 \text{ aq}) = 53.005 \\ \frac{1}{2} (\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}) = 27.98 \end{array} \right\} \text{Cal.}$$

zu einander umgekehrt verhalten, wie:

1 : 1.89.

Es geht also daraus hervor, dass die durch den Leitungswiderstand oder sonstige sekundäre Einflüsse zerstörten, oder besser gesagt, in Wärme umgesetzten Elektrizitätsmengen sich zu einander umgekehrt verhalten, wie die Affinitäten der in Betracht kommenden Ionen.

Nehmen wir ferner an, die gesammten der Batterie entzogenen Elektrizitätsmengen würden in äquivalente Wärmemengen umgesetzt, so würden dieselben betragen:

$$\text{für ZnSO}_4 \quad 31.608 + 53.005 = 84.613 \text{ Cal.}$$

$$\text{für CuSO}_4 \quad 57.372 + 27.98 = 85.352 \text{ Cal.}$$

Es wäre also trotz der Verschiedenheit der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesamte Energieverlust der Kette in beiden Fällen derselbe, das Faraday'sche Gesetz wäre also vollkommen verständlich, die erste Folgerung, die wir aus demselben unter der Annahme einer bestimmten, durch den Strom zu überwindenden Affinität zwischen den Ionen zogen, wäre wenigstens für die beiden untersuchten Salze durch den Versuch bestätigt.

Es würde aber aus unseren obigen Betrachtungen des Weiteren folgen, dass bei der Elektrolyse der fraglichen Salze nicht zwischen Platinelektroden, wie bei den oben angeführten Versuchen, sondern zwischen Elektroden aus den fraglichen Metallen, die in den Zersetzungszellen entwickelten Wärmemengen in allen Fällen dieselben sein müssten. Auch diese Schlussfolgerung hat der Versuch bestätigt. Ich

elektrolysierte die beiden Sulfatlösungen von der oben angeführten Concentration zwischen Kupfer- beziehlich Zinkelektroden, und fand für die während der Abscheidung eines Grammes der betreffenden Metalle frei werdenden Wärmemengen:

Für CuSO_4 :

I.	1.262	} Cal.
II.	1.252	
III.	1.222	
Mittel	1.44	

Für ZnSO_4 :

I.	1.234	} Cal.
II.	1.242	
III.	1.243	
Mittel	1.239	

Berechnet man daraus die Wärmemengen, welche während der Abscheidung eines Aequivalentgewichtes der beiden Metalle frei werden würden, so erhält man:

für CuSO_4	39.497	} Cal.
für ZnSO_4	39.958	

es ergeben sich also für beide Salze dieselben Werthe.

Dieses Resultat ist nach dem Obigen unmittelbar verständlich. Der Grund der Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle ist ein zweifacher, und zwar einestheils die Umsetzung der Elektrizität in Wärme durch den Leitungswiderstand und andere Einflüsse, anderentheils die Auflösung der Anode durch das Anion. Da nun der erste Antheil der Wärmeentwicklung nach unseren ersten Versuchen der Affinität der Ionen zu einander umgekehrt proportional ist, der letztere dagegen jedenfalls direkt proportional, so muss die Summe beider, d. h. die gesammte in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge für alle Salze constant sein.

Es scheinen mir derartige Versuche nicht ungeeignet zu sein, um uns in den Mechanismus der elektrolytischen Phänomene einigen Einblick zu gewähren. Ich beabsichtige dieselben zunächst mit etwas vollkommeneren Methoden auf eine grössere Anzahl von Salzen auszuweiten. Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, wie schon erwähnt, die Wahrung des Rechtes zur ungestörten Fortführung der Versuche in der angedeuteten Richtung.

Wien, September 1883. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

447. L. Liechti und W. Suida: Ueber die Zusammensetzung der sogenannten Türkischrothöle.

(Eingegangen am 3. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Grund der wichtigen Rolle, welche die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Oele erhaltenen löslichen Produkte in der Türkischrothfärberei sowie in der Färberei überhaupt spielen, war es uns von Interesse, die Zusammensetzung dieser so behandelten Oele kennen zu lernen, sowie ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Agentien zu studiren.

Schon Frémy¹⁾ hatte die Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl und Oelsäure zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, welche Untersuchung für damalige Verhältnisse sehr schöne Resultate ergab und uns bei der Ausführung dieser Arbeit eine höchst werthvolle Unterstützung bot. Ferner ist hier zu erwähnen, dass F. F. Runge im Jahre 1834 bereits bestrebt war, die mit Schwefelsäure behandelten Oele in die Färbereipraxis einzuführen²⁾.

Wir haben vor Allem die Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl und Ricinusöl studirt und hierbei möglichst reine Materialien in Verwendung genommen (Glycerintriöleat und Glycerintriricinoleat). Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele sowie die Abscheidung der Reaktionsprodukte wurde in derselben Weise durchgeführt, wie dies in der Praxis geschieht³⁾.

Nachdem wir uns durch mehrere Versuche überzeugt hatten, dass die von dem Reaktionsprodukte getrennten kochsalzhaltigen Waschwässer etwa 80 pCt. der angewendeten Schwefelsäure enthielten und in demselben keine Spur von Glycerin aufzufinden war, schritten wir zur Untersuchung der Reaktionsprodukte. Die Trennung der in denselben enthaltenen Körper, welche Frémy nicht gelang, bot auch uns lange grosse Schwierigkeiten. Endlich führte uns die gleichzeitige Anwendung von Aether und reinem Wasser zum gewünschten Ziele. Die Reaktionsprodukte bestehen im Wesentlichen aus zweierlei Körpern, von denen die einen in Wasser leichter löslich sind als in Aether, die anderen sich gerade umgekehrt verhalten. So ist man durch Anwendung besagten Mittels im Stande, die zweierlei Körper, die in den Fraktionsprodukten sich vorfinden, quantitativ von einander zu trennen. Das eben angeführte gilt sowohl für die Produkte aus Olivenöl als für diejenigen aus Ricinusöl.

Zu erwähnen ist, dass in wässrigen Lösungen der löslichen Körper die unlöslichen Körper sich in nicht unbedeutlichen Mengen auflösen,

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 65, 121. — Ann. Chem. Pharm. 19, 296; 20, 50.

²⁾ Siehe Farben-Chemie, Bd. I, p. 213.

³⁾ Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, p. 16.

ein Ueberschuss der letzteren Körper sich jedoch in einer solchen Lösung zu einer Emulsion vertheilt, welche sich erst nach tagelangem Stehen wieder in zwei Schichten trennt.

A. Wasserlösliche Körper.

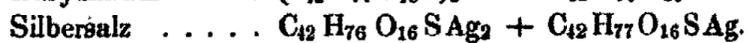
Die aus den wässrigen Lösungen durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnenen öartigen, schwefelhaltigen Körper sind saurer Natur, lösen sich ungemein leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und sind überhaupt leicht veränderlich. In wässrigen Lösungen mit den Acetaten der Erdalkali-, Erd- und schweren Metalle zusammengebracht entstehen theils zähflüssige schmierige, theils flockige unlösliche Metallverbindungen. Mit verdünnten Alkalien gekocht oder mit Wasser unter Druck erhitzt zersetzen sie sich sehr leicht und glatt unter Abscheidung von in Wasser unlöslichen Oxyölsäuren, Glycerin und Schwefelsäure. Sie addiren ferner ungemein leicht in der Kälte Brom und sind somit als ungesättigte Verbindungen charakterisirt.

Diese Körper zeigen überhaupt das Verhalten von zusammengesetzten Aethern.

Den ausgeführten Analysen zufolge kommen den so gewonnenen Körpern sowie deren Salzen folgende empirische Formeln zu:

	Körper aus	
	Glycerintrioleat	Glycerintriricinoleat
Ester	$C_{42}H_{78}O_{12}S$	$C_{42}H_{78}O_{16}S$
Kupfersalz	$C_{42}H_{74}O_{12}SCu_2$	$C_{42}H_{76}O_{16}SCu$
Baryumsalz	$C_{42}H_{76}O_{12}SBa$	—
Silbersalz	$C_{42}H_{76}O_{12}SAg_2$	—
Aluminiumsalz . . .	$(C_{42}H_{74}O_{12}S)_3Al_4$	$(C_{42}H_{74}O_{16}S)_3Al_4$
Zinksalz	$C_{42}H_{74}O_{12}SZn_2$	—

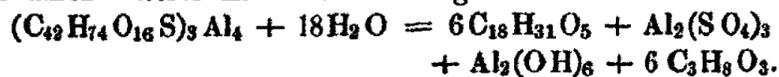
Die Baryum- und Silbersalze der Ester aus Glycerintriricinoleat zeigten stets folgende Zusammensetzung:



Durch Einwirkung von Alkalien oder Wasser werden diese Ester nach folgenden Gleichungen verseift:

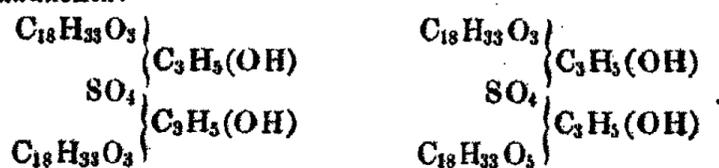


In ähnlicher Weise wird das Aluminiumsalz des Esters aus Ricinusöl durch Wasser unter Druck zerlegt:



Die so entstehenden Oxyoleinsäuren sind identisch mit den später zu beschreibenden, aus den Reaktionsprodukten direkt gewonnenen Säuren.

Dem Gesamtverhalten nach sind daher diese Ester als
 Oxyoleinsäure-glycerin-schwefelsäureester resp. Trioxyolein-
 säure-glycerin-schwefelsäureester
 zu bezeichnen und lässt sich deren Constitution durch folgende Formeln
 veranschaulichen:



B. Aetherlösliche Körper.

Aus der von der wässrigen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösung lassen sich durch Verdunsten des Aethers leicht krystallinische Säuren gewinnen, welche schwefelfrei sind und sich in Wasser gar nicht, in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol jedoch sehr leicht auflösen. In mit Alkali versetztem Wasser gelöst bilden sie schäumende, seifenähnliche Flüssigkeiten, die ohne Veränderung gekocht werden können. Fügt man zu solchen Lösungen die Lösungen der Acetate der Erdalkali-, Erd- und schweren Metalle, so entstehen theils schmierige, theils flockige, unlösliche Salze, welche sich durch grosse Löslichkeit in Aether auszeichnen und auch durch dieses Lösungsmittel gereinigt werden können; nur die Silbersalze bilden hierin eine Ausnahme. Wie schon Frómy beobachtete, zeigen diese Säuren die Neigung, saure Salze zu bilden, was insbesondere bei Gegenwart von freier Essigsäure der Fall ist.

Die Säure aus dem Olivenölpräparat zeigt den Schmelzpunkt von 56—58° C.; diejenige aus Ricinusölpräparat den Schmelzpunkt von 64° C.

Den Säuren sowie deren Salzen kommen folgende empirische Formeln zu:

	Körper aus	
	Glycerintrioleat	Glycerintriricinoleat
Säure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5)$
Kupfersalz (normales)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Cu}$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_2\text{Cu}$
Kupfersalz (saures)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Cu}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	—
Baryumsalz (saures)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_2\text{Ba}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$
Calciumsalz (saures)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Ca}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	—
Aluminiumsalz (normales)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_6\text{Al}_2$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_6\text{Al}_2$
Silbersalz (normales)	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{Ag}$

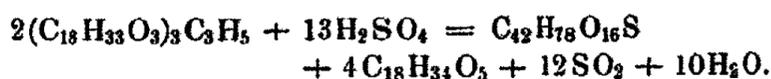
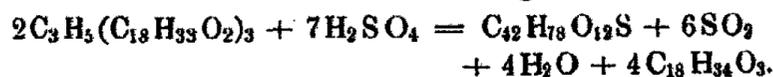
Diese Oxyoleinsäure und Trioxyoleinsäure addiren ebenfalls ungemein leicht Brom und sind somit ebenfalls als ungesättigte Körper anzusehen.

Ausser den angeführten Körpern sind in den Reaktionsprodukten von Schwefelsäure auf Glycerintriöleat und Glycerintriricinoleat keine weiteren Körper aufzufinden. Nach den erhaltenen Produkten zu urtheilen, muss man daher der Schwefelsäure eine dreifache Wirkung auf die Öle zuschreiben.

Sie bewirkt a) einen Verseifungsprocess,
b) eine Esterbildung und
c) einen Oxydationsprocess.

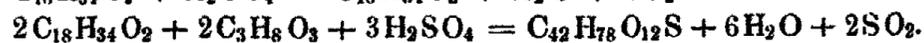
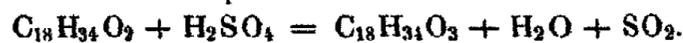
Die Annahme des Punktes c) wird durch das nicht zu verhindernde Auftreten von schwefeliger Säure bestätigt.

Die Reaktionen verlaufen daher nach folgenden Gleichungen:



Um über den Oxydationsvorgang vollständige Aufklärung zu erhalten, versuchten wir durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reine Oelsäure allein und auf ein Gemenge von Oelsäure und Glycerin durch Synthese einerseits die Oxyoleinsäure, andererseits den Oxyoleinsäure-glycerin-schwefelsäureester zu erhalten. Die Versuche, die in derselben Weise wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Öle ausgeführt wurden, bestätigten völlig unsere Vermuthungen. Die erhaltenen analysirten Körper sind vollkommen identisch mit den aus den Ölen gewonnenen.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang bei der Synthese dieser Körper:



Die Synthese dieses Esters liess uns vermuthen, dass auch andere mehratomige Alkohole mit Oelsäure und Schwefelsäure zusammengebracht derartige Ester zu bilden im Stande wären. Die ausgeführten Versuche bestätigten ebenfalls unsere Voraussetzung und haben wir so Ester aus

Mannit
Traubenzucker
Stärke
Cellulose und
Dextrin

hergestellt. Sie sind alle in Wasser löslich, geben Metallverbindungen und werden durch kochende Alkalien unter Abscheidung von Oxyolefensäure zerlegt. Die hier herrschenden Verhältnisse sind jedoch insofern complicirt, als die Kohlehydrate selbst auch Veränderungen erleiden.

Gestützt auf die durch vorstehende Arbeit gewonnenen Resultate unternahmen wir eine Reihe von Beiz-, Färb- und Avivir-Versuchen mit dem jetzt meist gebrauchten Türkischrothöl (aus Ricinusöl), um in das Wesen des bis jetzt noch grösstentheils unaufgeklärten Vorganges der Türkischrothbildung einzudringen.

Die Versuche sind dem Abschlusse nahe, werden aber den Gegenstand einer später zu publicirenden separaten Arbeit bilden. Mit Vorliegendem bezwecken wir blos, die auf Grund der Resultate obiger Arbeit auszuführenden Versuche und zu erwartenden Folgerungen uns völlig vorzubehalten und beschränken uns darauf, mit wenigen Worten die Vorgänge des Neutürkischroth-Processes zu skizziren, wie sie sich uns bis jetzt an der Hand der gemachten Versuche ergeben haben. Bei dieser Betrachtung setzen wir die Anwendung des mittelst Ammoniak neutralisirten Türkischrothöles als Beize voraus; das Natronsalz verhält sich etwas abweichend.

Wird die hiermit gebeizte Baumwollfaser mit Thonerdelösungen imprägnirt, so bilden sich die Aluminiumverbindungen sowohl des Esters als der Oxysäure, und zwar wird hierbei bereits ein wenn auch kleiner Theil des Esters nach früher mitgetheilte Gleichung in Schwefelsäure, Glycerin und Oxysäure gespalten.

Wird vor dem Beizen in Aluminiumsalzen die geölte Faser gedämpft, so ist der Ester zum grössten Theile in seine Componenten gespalten worden, so dass sich beim folgenden Alaunen nur auf der Faser wesentlich normales Aluminiumtrioxyoleat bildet.

Wird die so behandelte Faser einfach in Wasser gespült, so bleibt auf derselben ein einfach basisches Aluminiumtrioxyoleat zurück, in der Regel durch den Kalkgehalt des Wassers bedingt, und vermischt mit Spuren von Kalk.

Eine bedeutend basischere und kalkreichere Aluminiumverbindung bildet sich, wenn man die mit Alaun behandelte und getrocknete Faser in einem warmen Kreidebad fixirt.

Bei dem folgenden Färbeprocess bilden sich die Alizarinverbindungen der genannten basischen Oxyoleate des Aluminiums.

Das nun zu wiederholende Oelen und Dämpfen der Waare bezweckt die Neutralisirung der basischen Oxyoleate.

Die Operationen der sogenannten Avivage, die beim Alttürkischroth eine so wichtige Rolle spielten, üben beim Neutürkischroth einen

chemisch viel weniger tiefgreifenden Einfluss aus, so dass die relative Zusammensetzung der auf dem Stoffe befindlichen Verbindungen nicht so wesentlich geändert wird.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich, dass der Neutürkischroth-Process keineswegs ein einfacher genannt werden darf, und es noch zahlreicher fernerer Versuche bedarf, um diese Frage endgiltig zu lösen.

Im Uebrigen verweisen wir auf unsere ausführliche Abhandlung, welche in den »Mittheilungen des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien« (Section für Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur) I. Folge, No. 2 erschienen ist.

448. Hermann Kopp: Ueber die sog. specifischen Volume flüssiger Substanzen.

(Eingetragen am 4. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinnor.)

Ueber die sog. specifischen Volume oder Molecularvolume flüssiger Substanzen sind in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten her Untersuchungen ausgeführt und die Resultate derselben mit den von mir vor nahezu dreissig Jahren abgeleiteten verglichen worden. Es ist nicht meine Absicht, hier die einzelnen Ergebnisse zu discutiren, zu welchen die jüngeren Forscher gekommen sind, und es liegt mir fern, den Werth derselben bemängeln zu wollen; Keiner hat diesen Arbeiten mannigfache Belehrung dankbarer entnommen, als ich. Aber einige Bemerkungen darf ich mir wohl, auch ohne in speciellere Erörterungen einzugehen, erlauben.

Auf die von mir 1855 in Liebig's Annalen XCVI, 153 ff. zunächst für Flüssigkeiten, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, aus den damals vorliegenden Beobachtungsergebnissen abgeleiteten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Molecularvolum wird öfters so Bezug genommen, wie wenn ich sie als mit Sicherheit festgestellt betrachtet hätte. Das mag wohl der Kürze halber so vorgebracht werden. Ich möchte aber doch daran erinnern, dass ich von den diese Beziehungen repräsentirenden Zahlen für die specifischen Volume je eines Atomgewichtes C, H und O S. 178 sagte: »Ich lege den so sich ergebenden Zahlen keinen weiteren Werth bei, als dass sie einen in den einzelnen Folgerungen mit den Beobachtungsergebnissen sehr nahe übereinstimmenden Ausdruck für das specifische Volum jeder bis jetzt genauer untersuchten Verbindung $C_n H_m O_p$ aufstellen lassen; was den Werth dieses Ausdrucks selbst

betrifft, so werde ich S. 183 ff. hierauf specieller zurückkommen.« Und S. 184 u. ff.: »Der hier angenommene allgemeine Ausdruck kann keinen Anspruch darauf machen, der richtige zu sein, aber ich glaube, dass er ein brauchbarer ist; er ist eine brauchbare Interpolationsformel, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Volum auszudrücken.« Was ich S. 173 ff. bezüglich des Einflusses äusserte, welchen ein Wechsel der Ansichten über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen und die Inbetrachtung noch anderer Substanzen als der damals das Vergleichungsmaterial abgebenden auf die Erfassung solcher Beziehungen ausüben werden, hat sich in vollem Maasse bewahrheitet und wird sich vielleicht für manches jetzt Gefolgerte noch einmal bewahrheiten.

Für die Vergleichung der Zahlen, welche sich aus einer gewissen Annahme für derartige Beziehungen berechnen, und den aus Beobachtungen folgenden dürfte noch die Beachtung zweckmässig sein, dass die Differenzen solcher Zahlen nicht unmittelbar ein Maass für die Uebereinstimmung dieser Zahlen bezw. die Abweichung der einen von der anderen abgeben. Ist (ich nehme ganz willkürliche Zahlen) für ein Amylbenzoat das berechnete specifische Volum 240.0 und das beobachtete 247.7, für Methylalkohol das berechnete 40.8 und das beobachtete 42.1, so ist nicht die Abweichung zwischen den zusammengehörigen Zahlen für die erstere Verbindung, 7.7 Volum-Einheiten betragend, viel grösser als für die letztere, wo sie nur 1.3 Volum-Einheit beträgt, sondern sie ist in beiden Fällen gleich gross: 3.2 pCt. von dem berechneten specifischen Volum.

Gewisse Regelmässigkeiten oder sog. Gesetzmässigkeiten: dass bei dem Ausgehen von verschiedenen Substanzen je eine bestimmte Abänderung der Zusammensetzung die nämliche Abänderung des specifischen Volums bedinge, schienen früher in mehreren Fällen durch die Beobachtungsergebnisse mit grösserer Schärfe festgestellt zu sein als jetzt: Damals waren später erkannte Metamerien noch unbekannt und von verschiedenen Beobachtungsergebnissen, welche sich auf vermeintlich die nämliche Substanz bezogen, war das dem Zutreffen der Gesetzmässigkeit entsprechendere als das wahrscheinlich richtigere zu betrachten. Jetzt kann man sicherer wirklich Zusammengehöriges vergleichen, und da hat sich nicht ergeben, dass jene Gesetzmässigkeiten so scharf zutreffen als vorausgesetzt war. Für die Beurtheilung, ob jene Gesetzmässigkeiten als überhaupt vorhanden anzuerkennen seien oder nicht, dürfte zu beachten sein, dass doch recht viele nicht zu läugnende Gesetzmässigkeiten mehr im Grossen und Ganzen als ganz streng sich bewähren. Allerdings sind für die unter der Ueberschrift dieser Notiz in Betracht kommenden Abweichungen viel grösser und unregelmässiger sich zeigend, als z. B. für das sog.

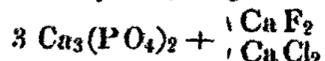
Mariotte'sche Gesetz bei Gasen unter Umständen, unter welchen dieselben von ihrer Verdichtung zu Flüssigkeiten noch weit entfernt sind, aber u. A. zeigen sich doch auch für das Dulong-Petit'sche Gesetz grosse und — so weit bis jetzt erkannt — unregelmässige Abweichungen.

Heidelberg, Oktober 1883.

449. J. A. Voelcker: Die chemische Zusammensetzung des Apatits nach eigenen vollständigen Analysen.¹⁾

(Eingegangen am 11. October.)

Die seitherige für den Apatit²⁾ angenommene Formel



gründet sich nicht auf erschöpfende direkte quantitative Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile, sondern ursprünglich und vorwiegend auf den Isomorphismus des Minerals mit Grünbleierz, für welches Wöhler³⁾ die Formel $3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$ aufgestellt hatte. Die jeweiligen stets mehr oder weniger unvollständigen analytischen Ergebnisse suchte man der obigen Apatitformel in verschiedener Weise unterzuordnen, indem man gemäss derselben nach der Bestimmung von Kalk und Chlorwasserstoff, oder höchstens auch noch Phosphorsäure, die einzelnen Bestandtheile, CaF_2 , CaCl_2 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, berechnete (G. Rose a. a. O.), oder bei fast chlorfreiem Apatit alles als Triphosphat nicht gebundene überschüssige Calcium als Fluorid voraussetzte (G. vom Rath a. a. O.), oder CaF_2 unter der Voraussetzung berechnete, dass alles nicht als Phosphat und Chlorid vorhandene Calcium als Fluorid vorhanden sein müsse [Jackson]⁴⁾, oder annahm, dass jeder gefundene Ueberschuss an Kalk zu den fremden Stoffen gehöre [C. Hoffmann]⁵⁾.

Diese Sachlage und einige auffällige eigene gelegentliche Beobachtungen des schwankenden Chlorgehalts fluorfreier Apatite ver-

¹⁾ Auszug aus einer an der Universität Giessen vorgelegten Dissertation.

²⁾ Siehe Gustav Rose, Pogg. Ann. 1827, 9, 185—214; 1851, 84, 303 bis 306 nebst Analysen von R. Weber, das. 306—310; T. H. Henry, Pogg. Ann. 1851, 84, 311—312; G. vom Rath, Pogg. Ann. 1855, 96, 331—332.

³⁾ Pogg. Ann. 1825, 4, 170 und 171.

⁴⁾ Sill. Am. J. 1851 (2), 11, 403 und 12, 73.

⁵⁾ Geological survey of Canada 1879.

anlassten mich, eine umfassende Untersuchung der Zusammensetzung der Apatite vorzunehmen, um der nothwendig erschienenen Prüfung der seitherigen und der Aufstellung einer etwaigen neuen Formel vollständige Analysen zu Grunde legen zu können.

Was zunächst den Fluorgehalt der Apatite anbelangt, so erwiesen sich über 20 Exemplare von norwegischem Apatit von Krageroë als fluorfreie Chlorapatite. Dahingegen sind die canadischen Apatite wesentlich Fluorapatite mit geringen Mengen Chlor. Der Chlorgehalt zeigte sich bei fluorfreien Apatiten mitunter sehr schwaukend bei wesentlich gleichem Gehalt an Calciumphosphat und reichte nicht aus zur Aufstellung der Formel. Auch bei gleichzeitigem Vorkommen von Fluor und Chlor konnte häufig durch Combination beider mit Calcium dem gefundenen Phosphatgehalt im Sinne der Formel nicht genügt werden.

Aus den Ergebnissen der unmittelbaren analytischen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde folgende Zusammensetzung von Krystallen sowohl des fluorhaltigen und chlorarmen canadischen, als auch des fluorfreien norwegischen Apatits abgeleitet, deren verschiedene Exemplare durch verschiedene Buchstaben bezeichnet sind:

I. Canadische Apatitkrystalle (Fluorapatit).

Bestandtheile	A	B
Feuchtigkeit	0.04	—
Glühverlust	0.25	—
Ca ₃ P ₂ O ₈	89.36	90.31
Ca C O ₂	1.95	—
Ca S O ₃	0.54	—
Ca Cl ₂	0.14	0.75
Ca Fl ₂	4.54	5.03
Mg O	0.19	—
Fe ₂ O ₃	0.41	0.24
Al ₂ O ₃	0.86	0.99
Unlöslicher Rückstand	0.15	0.99
Ca O	1.72	2.27
	100.15	100.58

II. Norwegische Apatitkrystalle (Chlorapatit).

Bestandtheile	D	Ea		Eb		F
	Weisser ganzer Krystall	Erster Theil des Krystalls		Zweiter Theil des Krystalls		
		1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	
Feuchtigkeit	0.18	} 0.44		} 0.34	} 0.27	} 0.14
Glühverlust	0.04					
Ca ₃ P ₂ O ₈	90.93	90.14		90.14	89.81	87.96
Fe ₂ O ₃	0.40	1.62		1.57	1.57	0.64
Al ₂ O ₃	0.92	0.85		1.04	1.04	0.39
CaCO ₃	0.20	—		—	—	—
CaSO ₄	0.24	0.25		0.22	0.22	0.25
CaCl ₂	2.38	1.27		1.42	1.42	3.53
CaO	3.57	4.98		4.34	4.36	3.68
Unlöslicher Rückstand	0.64	0.34		0.24	0.39	1.89
Andere Bestandtheile und Verlust	0.50	0.11		0.69	0.92	1.52
	100.00	100.00		100.00	100.00	100.00

Nach vorstehenden Analysen ist sowohl im norwegischen als auch im canadischen Apatit überschüssiger, unverbundener Kalk enthalten, in dem norwegischen bis zu 5 pCt., welcher bedeutende Betrag in keiner Weise auf analytische Fehler zurückgeführt werden darf. Die Bedeutung dieses Ueberschusses ergibt sich durch eine rechnende Vergleichung der analytischen Resultate, die zu dem Schluss führt, dass die Menge des überschüssigen CaO genau in derselben Weise mit Ca₃(PO₄)₂ verbunden ist wie CaF₂ und CaCl₂ in den Verbindungen 3Ca₃(PO₄)₂ + CaF₂ und 3Ca₃(PO₄)₂ + CaCl₂, dass also ebenso wie Calciumchlorid für Calciumfluorid in wechselnden Mengen eintritt, auch Calciumoxyd als theilweiser Ersatz von Calciumfluorid und Calciumchlorid vorhanden sein kann.

Die einschlägige Betrachtung, welche zu diesem Ergebniss führte, werde durch die Berechnung der Analyse A erläutert: Wird der Ueberschuss an CaO als CaF₂ berechnet und ebenso das gefundene CaCl₂ als CaF₂ und werden diese berechneten Mengen von CaF₂ zu dem durch direkte Bestimmung gefundenen CaF₂ hinzugefügt, so hat man:

1.72 Theile CaO entsprechen 2.39 Theilen CaF₂
 0.14 » CaCl₂ » 0.10 » CaF₂
 direkt gefunden wurden 4.54 Theile CaF₂

Summe 7.03 Theile CaF₂
 auf 89.36 » Ca₃(PO₄)₂

Summe 96.39 Theile der Doppelverbindung.

Für 100 Theile der Doppelverbindung berechnen sich demnach:

Ca₃(PO₄)₂ 92.70
 CaF₂ 7.30

Summe 100.00.

Die Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$ verlangt 7.74 pCt. Fluorcalcium. Demnach stimmt mit dieser Formel das gefundene Resultat recht wohl überein.

Wenn also der Ueberschuss von Kalk als Stellvertreter eines Theiles von Calciumfluorid in der seitherigen Apatitformel dargestellt wird, so ist die letztere für das betreffende Exemplar A des canadischen Apatits gültig. Die gleiche Berechnungsweise giebt das gleiche Resultat auch für Bund für andere analysirte Exemplare canadischer Apatite.

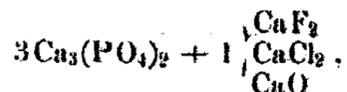
Genau zu dem entsprechenden Schluss führen die Analysen der norwegischen Apatite. Da in denselben kein Fluor vorhanden ist, so wurde der Ueberschuss an CaO als CaCl₂ berechnet und dem direkt gefundenen CaCl₂ zugefügt, um das hiernach sich ergebende Zusammensetzungsverhältniss mit der Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$ zu vergleichen. Es ergaben sich folgende Procentzahlen:

	En ₁	En ₂	Eb ₁	Eb ₂	F	Formel
Ca ₃ (PO ₄) ₂ . . .	89.00	89.41	89.99	89.92	89.05	89.35
CaCl ₂	11.00	10.59	10.01	10.08	10.95	10.65

Wird also in den analysirten fluorfreien norwegischen Apatiten das überschüssige Calciumoxyd als Ersatz für Calciumchlorid aufgefasst, so stimmen die Ergebnisse genau mit der Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$.

Hiernach kann die seitherige Apatitformel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 1 \begin{cases} \text{CaF}_2 \\ \text{CaCl}_2 \end{cases}$, welche keiner der mitgetheilten vollständigen Analysen entspricht, mit den thatsächlichen Untersuchungsergebnissen in völligen Einklang gebracht werden, wenn man auch den überschüssigen Kalk als theilweise Calciumfluorid oder Calciumchlorid ersetzend auffasst und dem-

gemäss die Zusammensetzung des Apatits ausdrückt durch die abgeänderte Apatitformel



welche besagt, dass die drei zusammengeklammerten Körper einander ersetzen können in der Weise, dass auf drei Moleküle basisch phosphorsauren Kalkes insgesamt ein Molekül Calciumfluorid, Calciumchlorid und Calciumoxyd eintritt.

Schliesslich füge ich noch die Bemerkung bei, dass Analysen massiger fluorfreier Apatitformen aus Norwegen zwar ebenfalls einen Ueberschuss an Kalk, aber zugleich eine stark hervortretende Verschiedenheit in dem Procentsatz des Chlors ergaben, und zwar besonders auch in verschiedenen Theilen desselben Exemplars, dass ferner deren Zusammensetzung durch eine allgemeine Formel nicht dargestellt werden konnte und dass sonach diese massigen Formen des Apatits als Zeretzungsprodukte von Krystallen betrachtet werden dürfen. Deshalb wurden zu den oben mitgetheilten Untersuchungen nur entweder ganze hexagonale Prismen mit vollkommen glatten und scharf begrenzten Flächen oder Stücke von Krystallen genommen, welche deutlich deren glatte Fläche zeigten.

Giessen, Juli 1883. Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann.

450. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinbasen.

(Eingegangen am 18. September; vorgetragen von Hrn. Doebner.)

Bildungsweisen des Chinaldins.

Die von uns unter dem Namen »Chinaldin« in früheren Abhandlungen¹⁾ beschriebene Base bildet sich, wie sich aus neueren Untersuchungen ergeben hat, mittelst einer ganzen Reihe theoretisch interessanter Reaktionen.

So erhielten sie V. Drewsen²⁾ durch Reduktion des Ortho-nitrobenzylidenacetons ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}::\text{CH}---\text{CO}---\text{CH}_3$) mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, E. Fischer und H. Kuzel³⁾ aus Ortho-nitrocinnamylacetessigester durch Kochen mit Zinnchlorür, P. Fried-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2812 und XV, 3075.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1953.

³⁾ Diese Berichte XVI, 165.

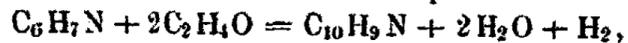
länder und C. F. Göhring¹⁾ aus Orthonitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge.

Alle diese verschiedenen Bildungsweisen haben die von uns dem Chinaldin vindicirte Constitution als die eines α -Methylchinolins²⁾ bestätigt. Die genannten Methoden dürften indess ebensowenig wie die von uns früher angegebenen eine vortheilhafte Darstellung dieser Base im grossen Maassstabe ermöglichen. Die Gewinnung derselben aus dem Theer, in welchem sie sich nach den Untersuchungen von E. Jacobsen und C. L. Reimer³⁾ in ziemlicher Menge findet, scheidet vorläufig an der Schwierigkeit der Isolirung, namentlich ihrer Trennung vom Chinolin.

Es ist uns inzwischen gelungen, eine weit einfachere Darstellungsweise des Chinaldins zu finden, welche dasselbe in vorzüglicher Ausbeute liefert. Wird ein Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Theilen Paraldehyd, 1 Theil Anilin und 2 Theilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so ist schon nach einigen Stunden die Chinaldinbildung vollendet. Diese Reaktion vollzieht sich auch ohne äussere Wärmezufuhr beim Mischen der genannten Substanzen durch freiwillige Erwärmung, wenn auch nur unvollständig.

Um einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen, ist es zunächst von Bedeutung, die Metamorphosen in's Auge zu fassen, welche nach den bekannten Versuchen von Wurtz⁴⁾ der Aldehyd unter dem Einflusse der concentrirten Salzsäure erleidet. Wurtz hat nachgewiesen, dass Aldehyd in Berührung mit Salzsäure schon in der Kälte sich in den Aldehyd der β -Oxybuttersäure (Aldol) verwandelt. Es ist zweifellos, dass auch bei der beschriebenen Reaktion die Salzsäure den Aldehyd in erster Phase zu Aldol condensirt. Ob letzteres direkt mit dem Anilin unter Wasserabspaltung reagirt oder erst in Crotonaldehyd übergeht, diese Frage muss zur Zeit offen gelassen werden. Thatsache ist, dass ein Gemisch von Anilin, Salzsäure und Aldol beim Erwärmen Chinaldin in guter Ausbeute liefert.

Der bei der Chinaldinreaktion sich abspaltende Wasserstoff,



welcher bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Nitrobenzol zu Wasser oxydirt werden kann, muss bei dem beschriebenen, neuen Verfahren, welches sich durch die Abwesenheit jedes Oxydationsmittels von dem früheren prägnant unterscheidet, nothwendiger Weise nach einer anderen Richtung hin zur Wirkung kommen. Der Wasserstoff wird nach unseren Beobachtungen nicht im freien Zustande ent-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1835.

²⁾ Diese Berichte XV, 3075.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1084.

⁴⁾ Compt. rend. 74, 1361 (Jahrb. 1872, 449).

wickelt, sondern zu Reduktionswirkungen verbraucht. Bei der Darstellung des Chinaldins werden neben diesem in geringer Menge höher siedende Basen erhalten, welche wir nach ihren Eigenschaften als Reduktionsprodukte des Chinaldins ansprechen.

Das Chinaldin ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, bei der Wechselwirkung von Anilin, Aldehyd und Salzsäure das Endprodukt einer in mehreren Durchgangsstadien verlaufenden Reaktion. Ueber solche der Chinaldinbildung vorausgehenden Zwischenprodukte, welche sich durch eine geringe Modifikation der Versuchsbedingungen leicht fixiren lassen, behalten wir uns vor noch zu berichten.

Die Condensation des Anilins mit Aldehyd zu Chinaldin wird nicht nur durch Salzsäure, sondern auch durch andere concentrirte Mineralsäuren bewirkt, z. B., wenn auch mit weit geringerer Ausbeute, durch concentrirte Schwefelsäure (ohne Nitrobenzol). Chinaldinbildung findet ferner stets auch statt, wenn an Stelle des Aldehyds Substanzen zur Anwendung kommen, welche unter den gegebenen Bedingungen Aldehyd als Spaltungsprodukt liefern, wobei der letztere in statu nascendi zur Wirkung gelangt. Auf einen derartigen Vorgang ist die bereits mitgetheilte Bildung der Base aus Glycol zurückzuführen. Sie entsteht, wie vorauszusehen, ferner auch aus Acetal unter denselben Versuchsbedingungen. Sodann haben wir bereits vor Jahresfrist gefunden, dass auch Milchsäure beim Erhitzen mit Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure oder auch mit Anilinchlorhydrat Chinaldin in geringer Menge liefert¹⁾. Dasselbe wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt (gefunden: Pt = 27.99 pCt; berechnet: Pt = 28.33 pCt.). Diese Wirkungsweise der Milchsäure war sehr nahe gelegt durch die bekannte Beobachtung von Erlenmeyer²⁾, dass Milchsäure durch Schwefelsäure in Aldehyd und Ameisensäure zerlegt wird³⁾.

Von den Umwandlungen des Chinaldins haben wir ferner die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs näher untersucht.

Chinaldin wird durch reducirende Agentien mehr oder weniger leicht afficirt. Natrium sowohl wie Natriumamalgam wirken auf dasselbe nicht in glatter Weise ein; die Untersuchung der entstehenden

¹⁾ Vergl. D. R.-P. No. 24317.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 343.

³⁾ Die letztere Bildungsweise haben inzwischen auch die HH. O. Wallach und M. Wüsten, wie wir aus dem letzten Heft dieser Berichte ersehen (diese Berichte XVI, 2007), in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben, durch welche unsere Resultate eine willkommene Bestätigung erhalten. Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass wir im Anschluss an den Versuch mit Milchsäure auch bereits mit anderen Oxyssäuren, namentlich Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure ähnliche Versuche angestellt haben, über deren Resultate später berichtet werden soll.

Produkte ist noch nicht abgeschlossen. Sehr leicht dagegen erfolgt die Reduktion durch Zinn und Salzsäure, wobei ein Tetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{13}N$, entsteht.

Reduktion des Chinaldins durch Zinn und Salzsäure.
Tetrahydrochinaldin.

1 Theil Chinaldin, 2 Theile concentrirter Salzsäure und überschüssiges Zinn werden mehrere Stunden auf dem Sandbade erwärmt. Die heisse Lösung wird vom noch vorhandenen Zinn abgegossen und letzteres aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aus dem Filtrate vom Schwefelzinn erhält man nach dem Neutralisiren desselben die Hydrobase durch Ausschütteln mit Aether.

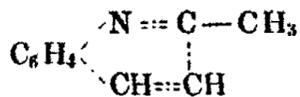
Das Tetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{13}N$, bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei $246-248^{\circ}$ (bei 709 mm Bar.) unzerstört siedet, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$:

	Ber. für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden
C	81.64	81.54 pCt.
H	8.84	8.99 „
N	9.52	9.73 „

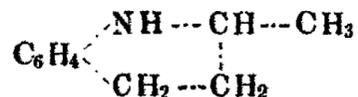
Die Salze der Hydrobase krystallisiren gut und lösen sich grösstentheils leicht in Wasser. Das Chlorhydrat wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln. Ein charakteristisches Kennzeichen der Hydrobase ist die blutrothe Färbung, welche in der wässerigen Lösung ihrer Salze durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Chromsäure, Ferricyankalium hervorgerufen wird. Diese Eigenschaft unterscheidet die Hydrobase bestimmt vom Chinaldin.

Durch Einwirkung von salperriger Säure entsteht eine gelbe Nitroverbindung; das Hydrochinaldin hat demnach den Charakter einer sekundären Base, es steht zum Chinaldin in einer ähnlichen Beziehung wie das Piperidin zum Pyridin.

Wenn dem Chinaldin die Formel



zuertheilt werden muss, so wird die Zusammensetzung des Tetrahydrochinaldins durch die Formel



wiedergegeben.

Eine Base von derselben Zusammensetzung hat vor einiger Zeit O. R. Jackson¹⁾ aus Methylphenyläthylketon ($C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH_2$

¹⁾ Diese Berichte XIV, 889.

---CO---CH₃) durch Nitriren und Reduciren der Orthonitroverbindung erhalten; in der That stimmen die Eigenschaften dieser letzteren Base mit denen des Tetrahydrochinaldins soweit überein, dass an einer Identität beider nicht wohl gezweifelt werden kann.

Im Hydrochinaldin wird bei Behandlung mit den Halogenverbindungen der Alkoholradikale das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom durch Alkylgruppen ersetzt, indem tertiäre Basen entstehen. Von den letzteren wurde die Methylverbindung untersucht, welche durch Erwärmen des Tetrahydrochinaldins mit Jodmethyl entsteht.

Das Methylhydrochinaldin, C₁₀H₁₂NCH₃, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 245—248° (708 mm Bar.) siedet.

Das in Wasser schwer lösliche Platinsalz wurde analysirt und gab der Formel (C₁₁H₁₅NHCl)₂PtCl₄ entsprechende Zahlen:

Ber. für (C ₁₁ H ₁₅ N, HCl) ₂ PtCl ₄		Gefunden
C	40.40	40.10 pCt.
H	5.40	5.20 >
Pt	26.64	27.13 >

Charakteristisch für das Methylhydrochinaldin, sowie für die analogen Basen ist, dass sie beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink smaragdgrüne, dem Malachitgrün ähnliche Farbstoffe liefern. Es ist interessant, dass Hydrochinaldin und seine Alkylderivate mit Benzotrichlorid und Chlorzink grüne Farbstoffe bilden, während Chinaldin unter den gleichen Bedingungen keinen Farbstoff liefert, denn nur gemischt mit Chinolin giebt es mit Benzotrichlorid das sogenannte Chinolinroth. Bemerkenswerth ist dagegen, dass unter der Einwirkung von Phtalsäure auch reines Chinaldin nach den Versuchen von E. Jacobsen und C. L. Reimer¹⁾ zur Farbstoffbildung (Chinaldingelb) befähigt ist.

Jodmethylat des Chinaldins.

Während auf das Hydrochinaldin Jodalkyle substituierend wirken, addiren sie sich an Chinaldin direkt zu Ammoniumverbindungen. Von den letzteren zeichnet sich besonders das Jodmethylat durch seine Krystallisationsfähigkeit aus. Dasselbe wird durch Erwärmen von 1 Molekül Chinaldin und 1 Molekül Jodmethyl im Wasserbade gewonnen. Es ist in Wasser auch in der Kälte leicht löslich, unlöslich in Aether und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in citronengelben, zolllangen Nadeln, welche bei 195° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₁₀ H ₉ NCH ₃ J		Gefunden
C	46.32	46.47 pCt.
H	4.28	4.58 >

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1084.

Erwärmt man das Jodmethylat bei Luftzutritt mit sehr concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade, so entsteht neben anderen Produkten in sehr geringer Menge ein carmoisinrother, in Alkohol löslicher Farbstoff. In reichlicher Menge entsteht ein rother Farbstoff, wenn man ein Gemisch von Chinaldinjodmethylat und Chinolinjodmethylat mit Kalilauge behandelt, wie es kürzlich W. Spalteholz¹⁾ für das Jodäthylat nachgewiesen hat.

Methylchinaldine.

Wie aus Anilin Chinaldin, so werden aus den drei isomeren Toluidinen nach dem oben beschriebenen Verfahren Methylchinaldine $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$, dargestellt, die in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit, in ihrem physikalischen dagegen bemerkenswerthe Verschiedenheiten zeigen.

Orthomethylchinaldin, $\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$. Diese Base, welche aus Orthotoluidin und Paraldehyd in derselben Weise wie Chinaldin gewonnen wird, ist eine dem Chinaldin sehr ähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte bald bräunt und bei 252° ohne Zersetzung siedet. In Wasser wenig löslich, verflüchtigt sie sich leicht mit Wasserdämpfen und wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.08	83.98	— pCt.
H	7.01	7.46	— »
N	8.91	—	9.06 »

Von den Salzen ist das chromsaure Salz in kaltem Wasser schwer löslich, die übrigen Salze sind meist leicht löslich.

Das chromsaure Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich ist, in orange gelben, gekrümmten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	28.68	29.10 pCt.

Das Platinsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, bildet hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.88	26.56 pCt.

Hydroorthomethylchinaldin, $\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$. Die Reduktion der Base erfolgt genau wie beim Chinaldin durch Zinn und Salzsäure. Die Hydrobase ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1851.

die bei 260 – 262° siedet. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats in Salzsäure.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Base mit Platinchlorid allmählich ab. Es bildet braunrothe, runde Aggregate, aus ganz feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehend.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.63	26.20 pCt.

Gegen Eisenchlorid zeigt die wässrige Lösung der Salze der Hydrobase dasselbe charakteristische Verhalten wie Hydrochinaldin, es entsteht eine blutrothe Färbung. Beim Erwärmen mit Jodmethyl liefert die Base ein flüssiges Methylderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N \cdot CH_3$ (Siedepunkt 242 – 245°).

	Bor. für $C_{12}H_{17}N$	Gefunden
C	82.29	82.02 pCt.
H	9.71	9.85 »
N	8.00	8.47 »

Paramethylehinaldin, $CH_3C_{10}H_9N$, wird aus Paratoluidin und Paraldehyd dargestellt. Es bildet grosse, farblose Prismen, die eine Grösse von mehreren Centimetern erreichen, schmilzt bei 60° und siedet unzersetzt bei 266 – 267°. Die Verbindung besitzt einen ausgesprochenen Anisgeruch, ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether und Benzol. Am besten krystallisirt sie aus Aether beim langsamen Verdunsten in prachtvollen Krystallen, die nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen Systeme angehören.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 84.08	84.10	83.57	— pCt.
H 7.01	7.24	7.49	— »
N 8.91	—	—	9.11 »

Von den gut krystallisirenden Salzen der Base ist das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat in Wasser leicht löslich.

Das Chromat, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, stellt eigelbe, lange Nadeln dar, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter.

Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Cr_2O_3 28.68	28.79	28.65 pCt.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, wird aus der Lösung des Chlorhydrats der Base durch Platinchlorid in Form fast farbloser, feiner Nadeln gefällt; es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem

Wasser löst es sich, wenn auch schwer, auf und krystallisirt beim Erkalten wieder in Nadeln aus.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.88	27.29 pCt.

Hydroparamethylchinaldin, $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$, wird in gleicher Weise wie die Ortho-Hydrobase durch Erhitzen des Paramethylchinaldins mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei 267° siedet, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	81.98	82.39 pCt.
H	9.32	9.15 ,
N	8.70	9.10 ,

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen der Salze der Hydrobase ebenfalls eine Rothfärbung.

Metamethylchinaldin, $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$, wird aus Metatoluidin wie die isomeren Basen gewonnen. Es bildet farblose Nadeln, die bei 61° schmelzen und bei $264\text{--}265^\circ$ unzersetzt destilliren, in Wasser ist es schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Es hat einen schwachen, chinaldinähnlichen Geruch, deutlich verschieden von dem Anisgeruche des isomeren Paramethylchinaldins, mit dem es nahezu den gleichen Schmelzpunkt und Siedepunkt besitzt. Es krystallisirt aus Alkohol oder Petroleumäther beim Verdunsten in langen, strahlenförmig gruppirten Nadeln, ganz verschieden von den Prismen des Paramethylchinaldins.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.08	84.04	— pCt.
H	7.01	7.60	— ,
N	8.91	—	9.07 ,

Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze sind annähernd dieselben, wie bei der isomeren Paraverbindung. Mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure bildet die Base leicht lösliche Salze. Von hervorragender Schönheit ist hier wieder das Chromat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, orangeröthen, derben Nadeln, die in der Kälte in Wasser kaum löslich sind.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	28.68	28.95 pCt.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, hellgelbe, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Pt 26.88	26.37	26.76 pCt.

Nicht nur das Anilin und die Toluidine, sondern alle primären Amine der aromatischen Reihe werden, so weit sie bisher geprüft worden sind, nach derselben Reaktion mittelst Aldehyd in chinaldinartige Basen übergeführt. Ueber die Eigenschaften der letzteren, deren Untersuchung dem Abschlusse nahe ist, werden wir demnächst berichten.

451. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinsäure (α -Chinolincarbonsäure).

(Eingegangen am 5. October; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Doebner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir Chinaldin der Oxydation mit Salpetersäure einerseits, mit übermangansaurem Kali andererseits unterworfen. Wir erhielten in ersterem Falle eine Nitrochinolincarbonsäure, in letzterem dagegen Acetylanthranilsäure. Dadurch war die Zusammensetzung des Chinaldins als α -Methylchinolin in befriedigender Weise aufgeklärt.

Unsere Versuche, die Oxydation auf die Methylgruppe des Chinaldins zu beschränken, blieben damals erfolglos. Neuerdings haben wir dieselben wieder aufgenommen und durch Anwendung eines Gemisches von Chromsäure und Schwefelsäure den Weg gefunden, die Oxydation in der angedeuteten Weise durchzuführen.

Folgende Oxydationsmethode hat sich als die zweckmässigste erwiesen:

10 g der Base werden in Schwefelsäure (1:5) gelöst und hierzu eine Lösung von 28 g Chromsäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure in 100 cem Wasser gegeben. Das Gemisch wird im Wasserbade so lange erhitzt, bis die Chromsäure vollständig reducirt ist, was ungefähr 4—5 Tage in Anspruch nimmt. Das Chromoxyd fällt man hierauf durch Ammoniak und aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch die berechnete Menge Baryhydrat; beide Niederschläge werden mit heissem Wasser ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung, welche das Ammoniaksalz einer neuen Säure enthält, wird dann das überschüssige Ammoniak und unangegriffenes Chinaldin mit Wasserdampf entfernt und

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

das Ammoniaksalz in das schwerlösliche Barytsalz verwandelt. Um die Säure frei zu machen, löst man das Barytsalz in heissem Wasser und fällt den Baryt mit Schwefelsäure genau aus. Aus dem eingengten Filtrate krystallisirt die Säure sehr bald in gelbgefärbten, büschelförmig vereinigten Nadeln, die durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle sofort rein und farblos erhalten werden. Aus 40 g Chinaldin wurden so gegen 8 g der Säure gewonnen.

Die neue Säure, der wir den Namen Chinaldinsäure geben, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_2$. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in asbestähnlichen, farblosen Nadeln, die in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, das schon beim Liegen an der Luft, leichter bei 100° entweicht. Die trockne Säure schmilzt bei 156° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Wasserbestimmung der Säure ergab:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_7NO_2 + 2 H_2O$	I.	II.
H_2O	17.22	17.28	17.53 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab folgende Werthe:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{10}H_7NO_2$	I.	II.	III.
C	69.36	69.51	69.42	— pCt.
H	4.04	4.44	4.38	— »
N	8.09	—	—	8.24 »

Die Säure hat gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Die mit Säuren gebildeten Salze krystallisiren besser als die mit Basen gebildeten.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das salpetersaure Salz ist in salpetersäurehaltigem Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt es in schönen Prismen. Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dasselbe scheidet sich aus der Lösung der Säure in heissem, salzsäurehaltigem Wasser beim Erkalten in grossen, wohlausgebildeten Tafeln ab.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$	I.	II.
Cl	15.60	15.54	— pCt.
N	6.15	—	5.91 »

Das chromsaure Salz fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn eine wässrige Lösung der Säure mit Chromsäure versetzt wird. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und krystallisirt daraus in rothen, warzenförmigen Krystallen.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇	Gefunden	
		I.	II.
Cr ₂ O ₃	27.05	27.43	27.52 pCt.

Das pikrinsaure Salz, welches durch Vermischen einer concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit wässriger Pikrinsäurelösung erhalten wird, krystallisirt in langen, gelben, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Erkalten einer heissen, salzsauren, mit Platinchlorid versetzten Lösung der Säure in messbaren, tafelförmigen Krystallen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Es enthält 2 Moleküle Wasser, die bei 100° leicht entweichen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

Ber. für (C ₁₀ H ₇ NO ₂ HCl) ₂ PtCl ₄ + 2 H ₂ O		Gefunden
Pt	24.57	24.46 pCt.
2 H ₂ O	4.55	4.61 "

Das bei 100° getrocknete Salz ergab:

Ber. für (C ₁₀ H ₇ NO ₂ HCl) ₂ PtCl ₄		Gefunden
Pt	25.75	25.61 pCt.

Die Alkalisalze der Chinaldinsäure sind in Wasser leicht löslich, die mit alkalischen Erden gebildeten schwer löslich.

Das Calciumsalz wird durch Zusatz von Chlorcalcium zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag erhalten.

Ber. für Ca (C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂		Gefunden
CaO	14.58	14.27 pCt.

Das Kupfersalz fällt als mikrokristallinischer blaugrüner Niederschlag aus, wenn eine wässrige Säurelösung mit Kupfersulfat versetzt wird. Das Salz ist sehr schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂ Cu + 2H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
CuO	17.83	17.83	17.97 pCt.

Das Silbersalz ist ein amorpher, lichtbeständiger Niederschlag, der in kalter, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. In heisser, stark salpetersaurer Silberlösung löst sich der Niederschlag und es scheidet sich beim Erkalten ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus, dem nach der Analyse die Zusammensetzung einer Doppelverbindung von der Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
N	7.86	20.10	20.12	7.40 pCt.

Die Chinaldinsäure besitzt in noch höherem Grade als die anderen Amidosäuren der aromatischen Reihe die Neigung, Kohlensäure abzuspalten. Erhitzt man die Säure für sich über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich quantitativ in Kohlensäure und Chinolin.

3.5 g wasserfreie Säure wurden im Oelbade erhitzt. Sobald die Säure geschmolzen war, begann eine stürmische Kohlensäureentwicklung und es destillierten 2.3 g eines Oeles, welches constant bei 228° (Barometerstand 723 mm) siedete. Die überdestillierte Base erwies sich durch die Analyse als absolut reines Chinolin.

Ber. f. C ₉ H ₇ N	Gefunden
N 10.85	11.09 pCt.

Das Platindoppelsalz der Base erwies sich ebenfalls als identisch mit dem des Chinolins.

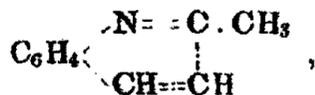
Eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 110° ergab:

Ber. für (C ₉ H ₇ N, HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 5.12	5.25 pCt.

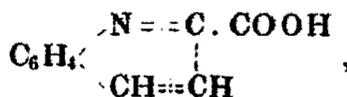
Das bei 110° getrocknete Salz ergab:

Ber. für (C ₉ H ₇ NHCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt 29.14	29.01 pCt.

Die Zerlegung der Chinaldinsäure in Chinolin und Kohlensäure kennzeichnet dieselbe mit Bestimmtheit als eine Chinolincarbonsäure, C₉H₆N.CO₂H. Da die Methylgruppe des Chinaldins, wie sich aus früheren Versuchen zweifellos ergibt, an dem dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom, in der sog. α-Stellung, sich befindet,



so ist die Chinaldinsäure mithin als α-Chinolincarbonsäure,



aufzufassen.

Es existiren bisher zwei Chinolincarbonsäuren, deren Carboxylgruppe im Pyridinkern angenommen wird. Es sind dies die Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins erhalten wurde¹⁾, und die von Graebe und Caro²⁾ aus der Acridinsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnene Säure, welche kürzlich von C. Riedel³⁾ nochmals durch Oxydation des β-Aethyl-Chinolins erhalten und als β-Chinolincarbonsäure erkannt wurde. Die von uns erhaltene Säure

¹⁾ H. Weidol, Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Graebe und Caro, diese Berichte XIII, 99.

³⁾ C. Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

unterscheidet sich sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Wassergehalt des Platindoppelsalzes auf das bestimmteste sowohl von der Cinchoninsäure als auch von der β -Chinolincarbonsäure. Sie ist demnach die noch fehlende dritte von der Theorie vorhergesehene Chinolincarbonsäure, und da die Constitution derselben durch ihre Beziehung zum Chinaldin, wie bereits hervorgehoben wurde, als die einer α -Chinolincarbonsäure gegeben ist, so muss die Cinchoninsäure als γ -Chinolincarbonsäure angesprochen werden.

452. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Eingegangen am 11. October.)

Seit einer Reihe von Jahren hat man in das Gebiet organisch-chemischen Arbeitens eine Methode eingeführt, die wegen der grossen Vortheile, welche sie bietet, bald allgemeinste Verbreitung fand; ich meine das Sieden im luftverdünnten Raum.

Die Schwierigkeiten, die sich dem an sich alten Verfahren entgegenstellten, waren gehoben, als es gelungen war, kleine handliche Apparate, die selbstthätigen Wasserstrahlpumpen zu construiren, die es ermöglichten, mit Aufwendung geringer Arbeitskraft eine ziemliche Luftverdünnung hervorzubringen, deren weiterer Vortheil noch besonders darin bestand, dass ein ununterbrochenes Saugen die Luftverdünnung trotz etwa auftretender Gase und Dämpfe constant erhielt.

Wohl noch als letzter Ausläufer des Dalton'schen Gesetzes¹⁾ galt allgemein in den Laboratorien die Regel, dass dem Sinken des Barometers um 1 cm ein Sinken der Siedetemperatur um 1° entspräche. Ich weiss nicht, wem diese Regel zu verdanken, nur ist gewiss, dass sie sich im allgemeinen grosse Verbreitung und Anerkennung erfreute. Man sprach sie nach, ohne sich die Mühe zu geben, sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die vielfache Gelegenheit die ich hatte, Körper in der Luftleere theils selbst zu sieden, theils, und dieses besonders, sieden zu sehen, wies mir die Unrichtigkeit der Regel nach, und ich beschloss, das Sieden organischer Flüssigkeiten vom luftverdünnten Raum eingehendem Studium zu unterwerfen. Nach Verlauf von fast zwei Jahren liegt die Arbeit abgeschlossen, so weit man solche Arbeiten eben abschliessen kann, vor mir, und ich möchte mir erlauben, einen geringen

¹⁾ Memoires of the literar. a. philos. Society of Manchester Vol. 5, P. 2, pag. 550.

Theil des erhaltenen Zahlenmaterials in folgendem kurzen Berichte vorzulegen. Die ganze Arbeit, die sich über einige 50 verschiedene organische Flüssigkeiten erstreckt, soll wegen der mannigfachen, zu ihrem Verständniss nothwendigen Zeichnungen an anderen Orte im Zusammenhange veröffentlicht werden.

Fast ausnahmslos wurden alle Studien, die bislang auf diesem Gebiete gemacht wurden, wenn ich so sagen darf, im umgekehrten Sinne als ich es mir vorgenommen, ausgeführt. Man erhitzte einen Körper, der sich im luftleeren Raume des Barometers befand, auf eine bestimmte Temperatur, und maass alsdann den Druck, den er auf eine Quecksilbersäule ausübte, daraus die Dampfspannung ableitend; ich im Gegensatz pumpte meinen Apparat bis zu einer gewissen Luftverdünnung aus und erhitzte den Körper, den Siedepunkt alsdann beobachtend.

Der Apparat¹⁾, den ich für meine Untersuchungen angewendet habe, bestand im Allgemeinen aus einer Platinblase von ± 300 ccm Inhalt, in welche ein Capillarrohr bis zum Boden tauchte. Das Siederohr trug ein Thermometer und führte durch einen Kühler zu einer graduirten Vorlage, welche mit einer halb von Schwefelsäure gefüllten Trockenschlange in Verbindung stand. Diese Schlange setzte sich in ein gegabeltes Glasrohr fort, von dem der eine Weg ausschliesslich bei der Siedepunktsbestimmung für 760 mm benutzt wurde, und über ein kleines Heberbarometer zu einem Bunte'schen²⁾ Apparat für constanten Druck führte; der andere Weg führte zu einem abgekürzten Barometer und von diesem über ein Vacuumreservoir³⁾ zu einem System von drei Wasserstrahlpumpen.

Alle Theile des Apparates waren durch eingeschliffene Glashähne von einander zu isoliren. Um eine Ueberhitzung der Platinblase möglichst zu vermeiden, wurde der betreffende Brenner durch einen Experimentirgasometer gespeist, der eine sehr genaue Einstellung der Flamme ermöglichte. Zur Bestimmung des Luftdruckes wurde ein Heberbarometer angewendet, dessen eigenthümliche Construction es erlaubte, in beiden Schenkeln stets an Quecksilberkuppen abzulesen. Dieses wie alle sonst benutzten Barometer waren von mir selbst unter Anwendung der Töpler'schen Pumpe⁴⁾ hergestellt worden; die Thermometer rührten von Geissler in Bonn her, waren in 0.2^o getheilt und sämmtlich controllirt. Zum Ablesen der Barometerstände wurde ein vortrefflich gearbeitetes Kathetometer aus den Werkstätten der

¹⁾ Betreffs der Einzelheiten des Apparates muss ich auf die der ausführlichen Besprechung beizulegende Zeichnung verweisen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 168, S. 139.

³⁾ Diese Berichte XV, 1693.

⁴⁾ Widemann, Ann. d. Physik Bd. 12, S. 427.

»Société genévoise pour la construction d'instruments de physique« verwendet, das eine Genauigkeit der Messung von 0.02 mm zuließ.

Ich habe bereits erwähnt, dass fast bis zum Boden der Platinblase eine Capillare reichte, diese ist von nicht zu überschender Wichtigkeit. Während der ganzen Dauer jedes einzelnen Versuches traten durch dieselbe Luftbläschen in den Apparat, die die Flüssigkeit dauernd in Bewegung erhielten. Es wird dadurch das gerade beim Sieden im Vacuum mit grösster Heftigkeit auftretende Stossen der Flüssigkeit vermieden und in den meisten Fällen ein gleichmässiges ruhiges Sieden erreicht.

Von Wichtigkeit ist es weiter, dass nicht zu viel Luft in den Apparat trete, da bei sehr starker Luftzufuhr der Siedepunkt bedeutend herabgedrückt wird. Ich habe ein solches Herabgehen um 30° beim Chinolin zu beobachten Gelegenheit gehabt. Die Luftzufuhr genau zu regeln, war dem Capillarrohr eine Schwefelsäuretrockenflasche vorgelegt, an welcher das Durchgehen der Blasen beobachtet und mittelst Glashahnes geregelt werden konnte.

Der Gang eines Versuchs war folgender: In allen Fällen wurde die Blase mit 120 ccm reinsten Präparates beschickt, der Apparat geschlossen und die Pumpen in Thätigkeit gesetzt; erst nachdem das Barometer sich constant erhielt, wurde erwärmt, und wieder in jedem Falle abgelesen, wenn genau 60 ccm der Flüssigkeit übergetrieben waren. Die Ablesung selbst wurde derart vorgenommen, dass zunächst die Stellung der einen Quecksilberkuppe des abgekürzten Barometers, dann der Siedepunkt und darauf die Höhe der anderen Kuppe abgelesen wurde. Auf diese Weise gelang es mir, für alle meine Körper bestimmte, unter sich zur Vergleichung wohl geeignete Punkte als Siedepunkte zu fixiren. Wie aus Vorhergehendem ersichtlich, ist es mein Hauptbestreben gewesen, dadurch die Fehler, soweit thunlich, zu vermeiden, dass ich in allen Fällen möglichst »unter sonst gleichen Umständen« arbeitete.

Die von mir erhaltenen Zahlen weichen zum Theil nicht unerheblich von denen ab, die andere Forscher vor mir und mittelst anderer Methoden erhalten haben, ich werde darauf in der ausführlichen Besprechung noch eingehender zurückkommen. Nur in zwei hierher gehörige Punkte, abgesehen von der Verschiedenheit des Untersuchungsmaterials¹⁾, möchte ich hier eintreten. Erstens ist die Beschaffenheit und das Material des Siedegefässes von sehr viel grösserem Einfluss

¹⁾ Vergleiche hierzu die Zahlen von Wüllner und Landolt für Essigsäure. Annalen d. Chem. u. Pharm., Supplementbd. 6, S. 160.

auf die Siedetemperatur als im Allgemeinen angenommen wird¹⁾, und zweitens ist es durchaus etwas Anderes, ob ein Körper, wie dies bei meinen Versuchen der Fall war, fortdauernd siedet, oder ob er, wie es bei den Versuchen in der Barometerlehre geschieht nur auf seine Dampfspannkraft geprüft wird²⁾.

In der Mehrzahl der Fälle habe ich den Siedepunkt bei 760 mm niedriger gefunden als bisher angegeben; es hat diese Erscheinung ihren Grund in der von mir angewendeten Methode des Luftdurchleitens. Ich musste aber bei gewöhnlichem Luftdruck diese Methode auch anwenden, weil ich sonst unmöglich zu vergleichbaren Zahlen hätte kommen können; so wesentlich ist der Einfluss des Bewegtwerdens auf die Siedetemperatur³⁾. In Fällen, wo der äussere Luftdruck unter 760 mm sank, wurde die Luft mittelst einer Trockenpumpe durch das Capillarrohr gepresst. Auf diese Weise wurde in allen Fällen der Siedepunkt bei 760 mm direkt bestimmt, dann wurden eine Anzahl Bestimmungen im luftverdünnten Raum vorgenommen und mittelst graphischer Methode, wie sie Landolt mit Recht empfiehlt, d. h. durch Construction von Kurven, die Genauigkeit der erhaltenen Resultate controllirt. Meist war genügende Uebereinstimmung vorhanden, bei einigen Beobachtungen konnten etwaige geringe Abweichungen nach der Kurve verbessert werden, wieder andere verlangten Wiederholung und Neuconstruction, bei einigen wenigen, darunter besonders Essigsäure⁴⁾, konnte trotz aller Mühe ein genügendes Resultat nicht erzielt werden. Bei der Nachconstruction mangelhafter Punkte konnte auch die Genauigkeit der Methode gut und leicht controllirt werden, denn es ergab sich, dass Punkte, die durch neue Beobachtungen gewonnen waren, genau in die früher construirte Kurve hineinfielen. Eine durch ein Versehen nach Ablauf ungefähr eines halben Jahres mit einer neuen Portion Pyridin angestellte Versuchsreihe ergab Punkte, die, zur Kurve verbunden, exakt die gleiche wie die früher erhaltene Kurve⁵⁾ ergaben; ein um so schwerer wiegender, weil ungesuchter Prüfstein der Genauigkeit der Methode. Die Beobachtungen fanden im Wesentlichen statt in den Grenzen von 5 bis 100 mm Druck. Folgend möchte ich mir erlauben einige der erhaltenen Zahlen für Körper aus der Fettreihe vorzulegen:

¹⁾ Ch. Tomlinson, philosophical Magazine, 5. ser., Bd. 37, S. 161 u. ff.

²⁾ Dalton, Ueber den Schwefeläther, Journal für Chemie und Physik (Schweigger und Meinecke), Bd. 28, S. 371.

³⁾ Ch. Tomlinson a. a. O.

⁴⁾ Ich erinnere an das auffallende Verhalten des specifischen Gewichts der Essigsäure.

⁵⁾ Alle diese Kurven sollen mit der ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
24.84	21.8	21.31	56.5	10.06	63.5
27.66	22.6	22.46	57.6	21.48	75.2
32.58	24.6	31.34	63.5	31.94	81.4
41.40	27.9	41.70	68.8	43.12	87.5
49.66	30.5	44.20	69.2	48.90	89.8
74.54	37.6	47.30	70.4	760.00	161.5
760.00	100.6	760.00	139.4	—	—

Isobuttersäure		Valeriansäure	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
11.36	57.5	10.58	72.4
18.14	69.2	10.68	72.6
28.34	72.8	14.90	78.4
39.36	78.8	27.28	90.0
61.40	85.0	45.92	99.2
760.00	152.0	71.94	105.8
—	—	760.00	173.7

Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
20.50	12.8	10.22	16.2	9.46	25.2
30.86	17.4	16.78	22.3	10.36	71.1
41.32	21.0	30.20	31.4	30.20	45.2
54.86	24.4	39.60	35.6	42.48	50.0
56.86	24.8	62.18	43.2	760.00	106.4
61.96	26.2	760.00	96.3	—	—
760.00	78.2	—	—	—	—

Essigsäureanhydrid		Propionsäureanhydrid	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
15.02	44.6	17.94	67.5
25.86	53.4	21.44	72.0
33.70	59.0	28.06	77.2
41.24	62.6	33.42	80.0
53.04	68.2	38.06	82.7
105.46	81.2	44.02	85.0
760.00	136.4	760.00	167.0

Ein Blick auf die hier angeführten Zahlen genügt, um zu beweisen, dass die anfangs citirte Regel, wonach für alle Körper dem Fallen des Barometers um 1 cm ein Fallen des Thermometers um 1° entsprechen soll, unrichtig ist. Wir ersehen aber noch weiter, dass diese Grösse nicht nur für jeden Körper, sondern auch für jeden Druck 2 eine besondere ist. Da ich mich im Folgenden mit dieser Grösse des Weiteren werde zu befassen haben, so möchte ich der Kürze und Deutlichkeit wegen derselben einen eigenen Namen geben; und nenne also im Folgenden das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme »specifische Remission«, wobei immer vom Siedepunkt bei 760 mm Druck ausgegangen wird. Es sei S der Siedepunkt beim Druck $p = 760$ mm und S_1 ein Siedepunkt beim Druck p_1 . So ist die specifische Remission:

$$\text{Sp. R.} = \frac{S - S_1}{p - p_1}$$

Der sehr einfache Weg, auf dem wir zu den Zahlenwerthen gelangen, ist folgender:

Es sei z. B. für Propylalkohol

Bei 760.00 mm Druck Sdp. 96.6°

» 10.22 mm » » 16.2°

wenn Druck sinkt um 749.78 mm, so sinkt Sdp. um 80.4°

» » » » 1 mm, » » » » $\frac{80.4^\circ}{749.78} = 0.1072$

d. h. also für Propylalkohol und für 10.22 mm Druck beträgt die Sp. R. = 0.1072.

Auf diese Weise bin ich zu folgenden Zahlen für die oben genannten Körper und die verschiedenen Drucke gelangt:

Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
24.84	0.1071	21.31	0.112	10.06	0.131
27.66	0.1065	22.46	0.111	21.48	0.171
32.58	0.104	31.34	0.104	31.94	0.110
41.40	0.101	41.70	0.098	43.12	0.103
49.66	0.099	44.20	0.098	48.90	0.101
74.54	0.092	47.30	0.097	—	—

Isobuttersäure		Valeriansäure	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
11.36	0.126	10.58	0.1352
18.14	0.118	10.68	0.1346
28.84	0.108	14.90	0.128
39.36	0.102	27.28	0.114
61.40	0.096	45.92	0.104
—	—	71.94	0.100

Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
20.50	0.089	10.22	0.107	9.46	0.108
30.86	0.084	16.78	0.100	10.36	0.106
41.32	0.080	30.20	0.089	30.20	0.084
54.86	0.076	39.60	0.085	42.48	0.079
56.84	0.076	62.18	0.077	—	—
61.96	0.075	—	—	—	—

Essigsäureanhydrid		Propionsäureanhydrid	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
15.02	0.123	17.94	0.134
25.86	0.113	21.44	0.129
33.70	0.106	28.06	0.123
41.24	0.103	33.42	0.120
53.04	0.097	38.06	0.117
105.46	0.084	44.02	0.114

Auch diese Beobachtungen wurden in ein Coordinatennetz eingetragen, bei welchem jeder Theilstrich der Ordinaten 1 mm Druck, jeder Theilstrich der Abscissen 0,01 der specifischen Remission entspricht; und zwar wurden für die Theilstriche eine Entfernung von 2 mm gewählt. Durch diese Punkte wurde alsdann wiederum eine stetig gekrümmte Curve, die sich von den früher gewonnenen wesentlich durch ihre sehr viel bedeutendere Flachheit unterscheidet, bis zu der 0 mm Druck entsprechenden Axe gezogen. Für diesen Druck von 0 mm ergaben sich mittelst der angeführten graphischen Methode folgende Zahlen.

	Differenz
Ameisensäure, CH_2O_2	= 0.1175
Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	= 0.1377
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1480
Valeriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	= 0.1578
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	= 0.1095
Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	= 0.1195
Isobutylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	= 0.1295
Essigsäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	= 0.1440
Propionsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	= 0.1640
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1480
Isobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1475

	} 2 CH_2 = 0.0202
	} CH_2 = 0.0103
	} CH_2 = 0.0098
	} CH_2 = 0.0100
	} CH_2 = 0.0100
	} 2 CH_2 = 0.0200

Aus den nebenstehenden Ziffern ergibt sich für die ersten Glieder der Fettreihe, Säuren wie Alkohole wie Anhydride, folgendes einfache Gesetz:

Einem Unterschied der Zusammensetzung um CH_2 entspricht ein Unterschied um 0.01 der specifischen Remission für 0 mm Druck.

Um die ganze Curve noch einmal auf das sorgfältigste zu prüfen, wurden dieselben in fünffachem Maasstabe genau aufgetragen, so dass nun 1 mm des Quecksilbermanometers 1 cm auf der Ordinatenaxe und 0.01 der spec. Remission 1 cm auf der Abscissenaxe entsprach. Diese Vergleichung ergab auf der ganzen Länge vorzüglich stimmende Curven für Propionsäure, Buttersäure, Aethylalkohol, Propylalkohol, Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, weniger günstig war das Resultat für Valeriansäure und Isobutylalkohol, am ungünstigsten für Ameisensäure ¹⁾.

In der vorangeführten Reihe der fetten Säuren fehlt das zweite Glied, die Essigsäure, weil, wie ich bereits erwähnte, es nicht ge-

¹⁾ Ich muss auch hier wiederum auf die ausführliche Darstellung und die ihr beizulegenden Zeichnungen verweisen.

lingen wollte, die experimentellen Belege mit genügender Sicherheit zu erhalten. Wir können aber die spec. Remission der Essigsäure für 0 mm Druck aus den mitgetheilten Zahlen auf verschiedenem Wege berechnen. Ein Uebereinstimmen der Resultate dürfte für die Genauigkeit der gewonnenen Zahlen einigermaassen beweisend sein.

Wir finden aus der Reihe der fetten Säuren die mittlere Differenz für $\text{CH}_2 = 0.0101$, addiren wir diese Grösse zu Sp. R. der Ameisensäure, so erhalten wir

Essigsäure, Sp. R. für 00 mm Druck = 0.1276,
subtrahiren wir dieselbe Grösse 0.010, von der Sp. R. der Propionsäure, so erhalten wir

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1276.

Aus der Sdp. R. von Aethylalkohol, der von Propyl- und Isobutylalkohol einerseits, wie jene der Propionsäure und Buttersäure berechnet sich

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1278,
weiter ergibt sich aus einem Vergleich der Zahlen für Propionsäureanhydrid und Propionsäure mit der für Essigsäureanhydrid

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1278.

Es würde demnach die Sp. R. für 0 mm Druck der Anfangsglieder der Fettsäurereihe vervollständigt lauten:

Säure	Sp. R.
CH_2O_2	= 0.118
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	= 0.128
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	= 0.138
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.148
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	= 0.158

Mit obigem Resultat meiner Untersuchungen will ich hier abschliessen, die Besprechung der daraus abzuleitenden Schlüsse für die erweiterte mit mehr Zahlenmaterial versehene Abhandlung mir vorbehaltend. Voll bewusst bin ich mir, dass die von mir angewendete Methode nicht einwandfrei ist; auch mögen sich von den heute mitgetheilten Zahlen einzelne noch um ein geringes verschieben, und ich selbst werde es mir angelegen sein lassen, in Fortsetzung meiner Untersuchung nach Bedürfniss und Möglichkeit zu verbessern; doch glaube ich einen Weg geschritten zu sein, der, wenn man ihn, wie ich es gethan, zu Ende schreitet, am Ziel die aufgewendete Mühe einigermaassen lohnt.

Basel, den 7. October 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verdampfen im Vacuum von Herbert Mc. Leod (*Chem. Soc.* 1883, 384—388). Es wird ein Apparat beschrieben, welcher ein rasches Verdampfen im Vacuum unter Wärmezufuhr erlaubt. Es kann hier nur auf die mit Zeichnung ausgestattete Originalabhandlung verwiesen werden.

Schertel.

Einfluss von Druck und Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper von William Ramsay und Sydney Young (*Royal Soc.* XXXV, 308). Als Resultat ihrer Untersuchung, deren Methode und Einzelergebnisse noch der Veröffentlichung harren, geben die Verfasser an, dass, wie die Flüssigkeiten bestimmte Siedetemperaturen, auch die festen Körper bestimmte Verdampfungstemperaturen besitzen, welche bestimmten Drucken entsprechen.

Schertel.

Ueber die Elektrolyse von Vitriolöl von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Aus Vitriolöl, das einige Zeit dem elektrischen Strom ausgesetzt war, entwickelt sich mehrere Tage hindurch Sauerstoff, wenn man Platinblech oder Platinschwamm hineintaucht. Dieser Sauerstoff rührt zweifellos von entstandener Ueberschwefelsäure her.

Schotten.

Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs hat S. Wroblewski (*Compt. rend.* 97, 166) bei -130° zu 0.89—0.90 bestimmt. Derselbe hat auch die kritische Temperatur und den kritischen Druck des Sauerstoffs (*Compt. rend.* 97, 309) festgestellt und erstere bei ca. -113° , letzteren bei ca. 50 Atmosphären gefunden.

Pinner.

Den kritischen Punkt des Sauerstoffs hat ferner E. Sarrau (*Compt. rend.* 97, 489) mit Hilfe einer Clausius'schen Formel bei -105° und 48.7 Atmosphären Druck liegend berechnet.

Pinner.

Prioritätsreklamation in Bezug auf eine Mittheilung von Jamin über den kritischen Punkt verflüssigter Gase von W. Ramsay (*Compt. rend.* 97, 448). Verfasser giebt an, dass er

dieselben Ansichten wie jüngst Hr. Jamin (vergl. *diess Berichte* XVI, 1492), dass nämlich beim kritischen Punkt lediglich das spezifische Gewicht des Gases ebenso gross oder bei höherer Temperatur grösser werde als das der Flüssigkeit und deshalb letztere nicht mehr im unteren Theile der Röhre bleibe, dass also bei jeglicher Temperatur bei genügend grossem Druck jedes Gas verflüssigt werden könnte, bereits im Jahre 1880 in den *Proceedings of the royal Society* ausgesprochen habe.

Pinner.

Ueber die Verflüssigung von salpetriger Säure von R. H. Gaines (*Chem. News* 48, 97). Vor Andrews Untersuchung über den kritischen Punkt war die Verflüssigung von Gasen durch Oberflächenanziehung in porösen Körpern vielfach angenommen. Verfasser versuchte, ob die Condensation eines Gases, dessen kritischer Punkt nicht zu tief liegt, durch Absorption in einem porösen indifferenten Körper sichtbar gemacht werden könne und wählte hierzu die salpetrige Säure, welche im flüssigen Zustande anders gefärbt erscheint als im gasförmigen. Das Ergebniss war negativ, indem die Condensation in dem mit Platinschwamm gefüllten Gefässe niemals früher auftrat als in den damit verbundenen leeren. Dabei wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Die aus sorgfältigst gereinigtem und über Phosphorsäureanhydrid getrocknetem Gase dargestellte Flüssigkeit war von grüner Farbe, während bisher das flüssige Stickstofftrioxyd als blau beschrieben wurde. Die grüne Farbe wandelt sich aber in Blau auf Zusatz von nur wenig Wasser; die blaue Flüssigkeit mischt sich nur langsam mit der grünen. Die Condensation des Trioxydes trat bei Präparaten verschiedener Darstellung bei 14.4° C. unter 755 mm Druck ein.

Schertel.

Ueber die Löslichkeit von Salzen in Wasser bei hohen Temperaturen von William A. Tilden und W. A. Shenstone (*Royal Soc.* XXXV, 345 (Auszug)). Die Versuche wurden bei Temperaturen über dem Siedepunkte des Wassers ausgeführt. Das Hauptergebniss war, dass die Löslichkeit in directer Beziehung zur Schmelzbarkeit stehe. Bei den wasserfrei krystallisirenden Salzen beobachtet man für gleiche Temperaturerhöhungen über 100° eine um so grössere Zunahme der Löslichkeit, je niedriger der Schmelzpunkt des Salzes liegt; dieses wurde beobachtet am Kaliumchlorid, -bromid und -jodid. Gleiches ergibt sich aus dem Vergleiche des chlorsauren Kalis und Chlorkaliums:

	Schmelzpunkt	0°	Löslichkeit bei		
			100°	130°	180°
Kaliumchlorat . . .	359°	3.3	56.5	88.5	190
Kaliumchlorid . . .	734°	29.2	56.5	66	78.

Die Löslichkeit des Natriumsulfates nimmt bekanntlich zu von 0° bis 34.5 , dem Schmelzpunkte der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und vermindert sich dann bis 120° . Von 120° — 140° ist die Löslichkeitsänderung nicht bestimmbar; bei 160° aber wurde eine merkbare Zunahme der Löslichkeit beobachtet und bis 230° verfolgt.

Schertel.

Die infrarothten Spektren von Metaldämpfen hat Henri Becquerel (*Compt. rend.* 97, 71) dadurch zur Anschauung zu bringen vermocht, dass er das Spektrum glühender Metaldämpfe auf eine phosphorescirende Fläche (Schwefelcalcium) auffallen liess. So erzeugt Natriumlicht ausser den D-Linien zwei sehr charakteristische Linien diesseits des Roth von der Wellenlänge $\lambda = 819$ und 1098 ; Magnesium erzeugt diesseits des Roth drei sehr charakteristische Linien, $\lambda = 875.5$, 1030 und 1130 ; Calcium einen starken Streifen, $\lambda = \text{ca. } 848$; Kalium fünf starke Linien, $\lambda = 770$, 1003 , 1073 und 1182 ; Silber zwei intensive Linien, 772 und 829 ; Thallium eine starke Linie, $\lambda = 1105$. Die Spektren sind meist durch Verdampfen der Metallchloride im elektrischen Flammenbogen erzeugt worden. Die beim Natrium, Magnesium und Calcium beobachteten Linien fallen mit Absorptionslinien des Sonnenspektrums zusammen.

Pinner.

Ueber den Dimorphismus des Silberjodürs von Mallard und Le Chatelier (*Compt. rend.* 97, 102). Verfasser haben gefunden, dass das hexagonal krystallisirende, stark doppelbrechende Jodsilber bei 146° unter plötzlicher Umwandlung seiner gelbweissen Farbe in Tiefgelb regulär krystallinisch und einfach brechend wird. Der Farbenwechsel ist bereits von Wernicke (*Pogg. Ann.* 142, 560) beobachtet worden, ebenso wie die Thatsache, dass das Jodsilber nach dem Schmelzen zunächst regulär krystallinisch erstarrt, von Lehmann (*Zeitschr. Krystall.* 1, 492) mitgetheilt worden ist. Der Uebergang des Salzes aus der hexagonalen in die reguläre Form ist mit Wärmeabsorption verknüpft (für $\text{AgJ} = 234.8 \text{ g} = -1.6$ grosse Calor.).

Pinner.

Ueber die bei der Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsperoxyd erhaltene Blaufärbung von H. Moissan (*Compt. rend.* 97, 96). Verfasser hat vergeblich die blaue Verbindung, welche auf Zusatz verdünnter Chromsäurelösung zu Wasserstoffsperoxyd entsteht, zu isoliren versucht. Der Rückstand der bei -20° verdampften ätherischen Lösung zeigte sich nicht stabil genug. Aber aus dem Verhältniss des gefundenen Sauerstoffs und des Wasserstoffs zum Chrom berechnet er für die Verbindung die Zusammensetzung $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (\text{H}_2\text{CrO}_5?)$.

Pinner.

Ueber Hydroxylamin von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die Reduktion von Hydroxylamin mittelst eines Kupferzinkelements soll durch Nessler'sches Reagens angezeigt werden, welches durch Hydroxylamin ebenso gefärbt wurde, wie Ammoniak, wenn die Lösung weniger als 0.0002 pCt. enthielte, durch stärkere Lösungen aber bald schwarz wurde unter Abscheidung eines rothen Niederschlages.

Schotten.

Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die organischen Jodide werden durch ein Kupferzinkelement zerlegt und aus dem gebildeten Jodzink das Jod durch Chlorkalk in Freiheit gesetzt.

Schotten.

Ueber die Darstellung der Pentathionate von S. Shaw (*Chem. Soc.* 1883, 351—355). Nachdem Spring (*diese Berichte* XV, 2618) behauptet hatte, dass auch die Methode von Lewes (*diese Berichte* XIV, 990) keine Pentathionate, sondern nur mit Schwefel verunreinigte Tetrathionate ergebe, unternahm Verfasser auf Roscoe's Anregung eine Revision von Lewes Arbeit. Eine mit Normalkali zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung wurde erst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Nach acht Tagen erfolgte die Bildung wasserheller Krystalle von wasserfreiem, tetrathionsaurem Kali. Der folgenden Krystallisation waren Krystalle anderer Form beigemischt, welche sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösten und mit kaustischem Natron versetzt Schwefel ausschieden. In der sechsten Krystallisation waren diese Krystalle so zahlreich, dass eine zur Analyse genügende Menge ausgewählt werden konnte. Kalium und Schwefel wurden in denselben im Verhältnisse 2:5 gefunden und kommt dem Salze die Formel $K_2S_5O_8 + H_2O$ zu. Die Krystalle waren farblos und durchsichtig. Nach H. Baker's Bestimmung gehören die Kalisalze der Tetrathionsäure wie der Pentathionsäure dem rhombischen Systeme an, doch ist das erstere hemiödrisch, das andere holoödrisch ausgebildet. Nicht bei jeder Darstellung klärt sich die neutralisirte Lösung und dann fallen die Krystalle trübe aus.

Schertel.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über Pentathionsäure von Watson Smith (*Chem. Soc.* 1883, 355—357). Die Wackenroder'sche Lösung vermag selbst verdünnte Indigolösungen nicht zu bleichen, wenn bei der Darstellung schweflige Säure stets in geringem Ueberschusse vorhanden war. Dieses Verhalten widerlegt die von Spring (*Ann.* 218, 352) aufgestellte Theorie der Bildung der Tetrathionsäure. Bei der Arbeit von Shaw wurde beobachtet, dass die halbgesättigte Wackenroder'sche Lösung bei Zusatz

eines Ueberschusses von Alkali keinen Schwefel abscheide, nach dem Eindampfen aber diese Zersetzung wieder beobachten lasse. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt darin, dass in Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure das zugesetzte Alkali mit dem ausgeschiedenen Schwefel und dem Schwefeldioxyd ein Thiosulfat bildet. Ist die halbgesättigte Lösung aber durch Eindampfen concentrirt worden, so ist die freie schweflige Säure entwichen und die vorhandenen Sulfite und Thiosulfate durch die warme, wenn auch nur schwach saure Lösung zersetzt.

Schertel.

Ueber die Wirkung des Kupferzinklelements auf Stickoxyd von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Wird Stickoxyd mehrere Stunden hindurch über ein, eine grosse Oberfläche darbietendes, das Kupfer fein vertheilt enthaltendes, Element geleitet, so ist in dem Gas deutlich Ammoniak nachzuweisen. Stickstoff wird unter denselben Bedingungen nicht verändert.

Schotten.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrates von V. H. Veley (*Chem. Soc.* 1883, 370—383). Nach den Versuchen des Verfassers schmilzt Ammoniumnitrat bei 159° C. und beginnt bei 186° in Stickoxydul und Wasser zu zerfallen. Nebenbei findet auch in geringem Grade Dissociation des Salzes in Salpetersäure und Ammoniak statt. Ueber das Fortschreiten der Zersetzung zu Stickoxyd und Wasser bei höherer Temperatur wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei während jedes einzelnen die Temperatur constant gehalten wurde. Es ergab sich, dass der Zersetzungscoefficient nicht nur von der Masse des in Zersetzung begriffenen Salzes, sondern auch von der Menge der anwesenden freien Salpetersäure abhängt; dass derselbe mit der Menge der freien Säure wächst und abnimmt; dass ein Ueberschuss von Ammoniak, durch Einleiten von Gas oder Zusatz eines basischen Oxydes hervorgerufen, die Zersetzung aufhören macht, selbst bei Temperaturen, die 50—60° über dem Punkte beginnender Zersetzung liegen; und dass der Zersetzungscoefficient constant wird, nachdem das Salz 13—16 Stunden erhitzt worden.

Schertel.

Ueber den Ursprung des auf der Erdoberfläche vorhandenen, verbundenen Stickstoffs von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 97, 240). Die Verfasser discutiren die Frage, ob der durch die Elektrizität der Luft in Verbindung tretende atmosphärische Stickstoff seiner Quantität nach genügt, um die Verluste an gebundenem Stickstoff bei der Verbrennung u. s. w. zu decken. Sie scheinen diese Frage zu verneinen. Namentlich aber nehmen sie an, dass die Hauptmasse des auf der Erde vorhandenen gebundenen Stickstoffs nicht durch Elektrizität aus der Luft entstanden sei, sondern vielmehr in

einer früheren Periode der Erde bei der Verbrennung der Elemente. Bekanntlich entstehen kleine Mengen Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff und vieler Metalle an der Luft, nach den Versuchen der Verfasser beim Verbrennen von 1 g Wasserstoff 0.001 g Salpetersäure, von 1 g Magnesium sogar 0.1 g Salpetersäure. Sie glauben daher, dass, ehe auf der Erdoberfläche eine Vegetation sich entwickelt hatte, ein Vorrath an salpetersauren Verbindungen vorhanden gewesen sei und dass dieser Vorrath allmählich von der Pflanzenwelt aufgezehrt würde, falls die Neuerzeugung durch die Elektrizität die Verluste nicht vollständig zu decken im Stande sein sollte. Pinner.

Untersuchungen über Jodstickstoff; über chemische Radiometer oder Photometer mittelst Jodstickstoff; über die Bereitung von Stickstoff, Jodammonium und jodsaurem Ammonium in der Kälte und unter dem Einfluss des Lichts, und über das Doppeljodür von Kupfer und Stickstoff von Antony Guyard (Compt. rend. 97, 526). Der Jodstickstoff ist unter Wasser und unter wässrigem Ammoniak lichtempfindlich und zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Ammoniumjodid und etwas Ammoniumjodat. Diese Zersetzung findet unter Wasser anfangs ruhig statt, endet aber mit heftiger Explosion, unter Ammoniak verläuft die Zersetzung ruhig bis zu Ende. Die Schnelligkeit der Zersetzung ist proportional der Intensität des Lichtes und ist am grössten unter dem Einfluss der gelben, am geringsten unter dem der violetten Strahlen. Wenn der Jodstickstoff lediglich aus der Verbindung NH_2J besteht, so verläuft die Zersetzung auch unter Wasser ruhig nach der Gleichung $2\text{NH}_2\text{J} = \text{NH}_4\text{J}_2 + \text{N}$; die Verbindung NHJ_2 zersetzt sich unter Explosion; unter Ammoniak erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung $5\text{NHJ}_2 + 10\text{NH}_3 = 10\text{NH}_4\text{J} + 7\text{N}$, es entsteht mehr Stickstoff bei der Zersetzung unter Ammoniak, wie bei der unter Wasser, weil im ersten Fall nur Ammoniumjodid, in letzterem Bijodid entsteht. Verfasser schlägt vor, die Zersetzung des Jodstickstoffs unter Ammoniak zu benutzen, um aus der Quantität entwickelten Stickstoffs in der Zeiteinheit die Lichtintensität zu messen. Zu diesem Behufe hat er einen Apparat construirt, der mit Ammoniak von 22° gefüllt wird und in den man 1.27 g Jod hineinbringt. Diese Menge Jod erzeugt 33.5 ccm Stickstoff. Man kann ferner diese Lichtwirkung auf Jodstickstoff benutzen, sowohl um in der Kälte Stickstoff zu bereiten, als auch Jodammonium, als auch endlich, da bei Gegenwart eines grösseren Ammoniaküberschusses sich etwas jodsaures Ammonium bildet, um dieses letztere nebenbei zu gewinnen. Durch Schwefelsäure, Salzsäure und schweflige Säure wird der Jodstickstoff erst unter Aufbrausen, dann mit heftiger Explosion zersetzt, durch unterschwefligsaures Natrium wird er zu Jodnatrium, Ammoniak und Ammonium-

sulfat zerlegt. Durch Jodkalium wird der Jodstickstoff bei Lichtabschluss zum Theil zersetzt, indem sich Kaliumbijdodid bildet und ein im Jodkalium unlöslicher neuer Jodstickstoff. Cyankalium zersetzt den Jodstickstoff bei Lichtabschluss unter Stickstoffentwicklung. Eine Verbindung des Jodstickstoffs mit dem so sehr unbeständigen Kupferbijdodid entsteht leicht, wenn man eine ammoniakalische Kupferoxydsalzlösung mit Jodjodkalium versetzt und scheidet sich als glänzende, granatrothe Krystallmasse ab von der Zusammensetzung $\text{CuJ}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{J}$. Die Verbindung ist in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt sich aber beim Waschen mit Wasser in Ammoniumbijdodid und ein broncefarbenedes Kupferoxyjodid der Zusammensetzung $\text{CuO}_2\text{J}(\text{?})$, welches beim Erhitzen in Kupferoxyd, Sauerstoff und Jod zerfällt. Die Kupferjodstickstoffverbindung wird ferner durch wässriges Ammoniak in Kupferbijdodid, welches mit blauer Farbe im Ammoniak sich löst, und in explosiven Jodstickstoff zersetzt. Bei gelindem Erhitzen erhält man aus der Doppelverbindung weisses Kupferjodür, bei der trockenen Destillation neben dem letzteren ein schwarzes Destillat, das sich durch Wasser unter Bildung eines schwarzen, krystallinischen Jodstickstoffs, zersetzt. Dieser Jodstickstoff unterscheidet sich von den bekannten Verbindungen zwischen Jod und Stickstoff dadurch, dass er sich in Kali- oder Natronlauge unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak löst. Neben der obigen Verbindung von Kupferstickstoffjodid existirt noch eine zweite, nicht analysirte, schwarze Verbindung, welche beim Waschen mit Wasser einen explosiven, kupferhaltigen Rückstand hinterlässt.

Pinner.

Neue Methode zur Darstellung von Phosphoroxychlorid von E. Dervin (*Compt. rend.* 97, 576). Kaliumchlorat wirkt sehr heftig, aber glatt auf Phosphortrichlorid unter Erzeugung von Phosphoroxychlorid ein und Verfasser schlägt diese Reaktion zur Darstellung des letzteren vor. In einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben bringt man das völlig phosphorfremde Phosphortrichlorid (ca. 500 g) und setzt allmählich (in Dosen von etwa 4 g) sehr fein zerriebenes Kaliumchlorat (160 g) hinzu. Alsdann destillirt man das Phosphoroxychlorid aus dem Oelbad ab.

Pinner.

Darstellung der Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors an feuchter Luft von W. T. Wenzell (*Pharmac. Journ.* 1883, 24—26). Verfasser empfiehlt die Oxydation des Phosphors an feuchter Luft zur Darstellung grösserer Mengen Phosphorsäure. Die Ausscheidung der Arsensäure gelingt vollständig durch Erwärmen des Oxydationsproduktes auf 160°C ., die Oxydation der phosphorigen Säure geschieht nach Abscheidung des Arsens durch Salpetersäure.

Schertel.

Bemerkung zu der von Wenzell empfohlenen Darstellung der Phosphorsäure von Runyon (*Pharmac. Journ.* 1883, 48). Die Entfernung der Arsensäure gelingt vollständig erst bei etwa 190°, wenn bereits Phosphorwasserstoff aufzutreten beginnt. Schertel.

Ueber das Bor von A. Joly (*Compt. rend.* 97, 456). Bei der Darstellung des krystallisirten Bors aus Borsäure mittelst Aluminium in Kohletiegeln haben Deville und Wöhler gelbe bis kastanienbraune Quadratoctaëder erhalten, in welchen wechselnde Mengen von Aluminium und Kohle gefunden und von ihnen als zufällige Verunreinigungen betrachtet worden waren. Ausserdem wurden schwarze Krystallmassen, zuweilen dünne durchsichtige Blätter gewonnen, welche ausser Bor nur 2.4 pCt. Kohle enthielten. Später hat Hampe (*Ann.* 183, 75), welcher das Bor in Thontiegeln bei Schmelztemperatur des Eisens darstellte, schwarze blättrige Krystalle erhalten, welche frei von Kohle waren, aber so viel Aluminium enthielten, dass ihnen die Zusammensetzung AlBo_{12} zugeschrieben wurde. Die gelben Krystalle, deren Zusammensetzung von Hampe ähnlich wie von Deville und Wöhler nur von constanter Zusammensetzung gefunden wurde, sollten eine Verbindung $3\text{AlBo}_{12} + 2\text{Bo}_6$ sein. Diese geringe Uebereinstimmung in dem Befund der Zusammensetzung namentlich der schwarzen Krystalle erklärt Verfasser damit, dass Deville und Wöhler jedenfalls eine andere Substanz in Händen gehabt hätten als Hampe. Es entstehen nämlich die grossen, schwarzen, blätterigen Krystalle AlBo_{12} nur, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet und bei Abwesenheit von Kohle, wenn man aber im Kohletiegel und sehr hoch und lange erhitzt, so erhält man schwarze oder braune kleine Krystalle, die sich schon dadurch von den von Hampe untersuchten unterscheiden, dass sie in Salpetersäure nur zum Theil löslich sind. Sie enthalten nur äusserst wenig Aluminium, aber in reinem Zustande 15.7 pCt. Kohle, entsprechen demnach einer Verbindung CBo_6 . Es sind demnach ausser dem Aluminiumbor, AlBo_2 , von Deville und Wöhler (goldgelbe hexagonale Blättchen) folgende Borverbindungen zu unterscheiden: 1) grosse, schwarze, blätterige Krystalle, AlBo_{12} ; 2) gelbe, diamantglänzende, quadratische Krystalle; 3) kleine, schwarze Blättchen von Kohlebor, wahrscheinlich in mehreren Verbindungen existirend. Pfinner.

Ueber eine bisher unbeobachtete Aehnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff von John Tyndall (*Royal Soc.* XXXV, 129). Kohlensäure, für die Wärmestrahlen der meisten Wärmequellen ausserordentlich durchsichtig, ist für die Strahlen heisser Kohlensäure, wie sie von einer Kohlenoxydflamme ausgehen, von allen Gasen das undurchdringlichste. Ebenso absorbirt eine dünne Schicht

von Schwefelkohlenstoff, welche 90 pCt. der Wärmestrahlen einer Wasserstoffflamme durchlässt, 75 pCt. von den Strahlen einer Kohlenoxydflamme.

Schertel.

Ueber Samarium und seine Verbindungen von P. T. Clève (*Chem. Soc.* 1883, 363—370). Aus einer grösseren Menge (10 kg) aus Orthit und Thorit dargestellter Erden wurde durch eine lange Reihe mühsamer Operationen, über welche im Auszuge nicht berichtet werden kann, eine Quantität Samariumoxyd gewonnen, welches in Salpetersäure gelöst und durch Fällung mit frisch destillirtem Ammoniak in vier Fraktionen getheilt wurde, deren Verbindungsgewichte durch Ueberführung in Sulfat = 149.940—150.120, im Mittel = 150.021 gefunden wurde. Dabei wurde das Oxyd als Sm_2O_3 angenommen. Das Funkenspektrum des Samariums zeigt nach Thalén 150 Linien von geringer Intensität, welche über das ganze Spektrum ausserhalb des Roth zerstreut sind. Das Samariumoxyd, Sm_2O_3 , ist ein weisses Pulver mit kaum merkbarem Stich in's gelbliche. Gelbe Farbe zeigt die Gegenwart von Erbium an. Es ist leicht löslich in Säuren, mit welchen es stark gelbe Lösungen und topasfarbige, krystallisirte Salze bildet. Das Hydrat ist gelatinös, weiss, in Alkalien unlöslich; es ist stärker basisch als Yttererde, schwächer als Didymoxyd. Samariumchlorid, $\text{SmCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet grosse, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. Das Chloroplatinat des Samariums, $\text{SmCl}_3, \text{PtCl}_4 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt über Schwefelsäure in orangefarbenen, zerfliesslichen Prismen. Das Platinoeyanat des Samariums, $2\text{Sm}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit Samariumsulfat dargestellt, krystallisirt in wohl ausgebildeten, gelben Prismen, die blaues Licht reflektiren und an der Luft unveränderlich sind. Samariumnitrat, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet blassgelbe, leicht lösliche Prismen. Samariumacetat, $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, stellt kurze, wenig lösliche Prismen dar. Samariumsulfat, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, erscheint in wohlentwickelten, glänzenden Krystallen, welche viel schwerer löslich sind als die des Didymsulfates. Samariumselenat, $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, ist dem vorigen ähnlich, doch leicht in Wasser löslich. Samarium-Kaliumsulfat, $2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich langsam als weisses Pulver ab, wenn Samariumacetat zu überschüssigem Kaliumsulfat zugegeben wird. Samarium-Ammoniumsulfat, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, kleine, tafelförmige Krystalle. Samariumselenit, $\text{Sm}_2\text{O}_3, 4\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, wird durch Zusatz von seleniger Säure zur Lösung des essigsauren Salzes als voluminöser, sich rasch in mikroskopische Nadeln umwandelnder Niederschlag erhalten. Samariumoxalat, $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, tritt als weisser oder schwachgelber, krystallinischer Niederschlag auf.

Die Samariumsalze schliessen sich ihrer Zusammensetzung enge an die Salze des Didymis an, mit welchem es überhaupt die grösste Aehnlichkeit aufweist. Eine Quantität Didymoxyd, welche bei der Darstellung des Samariumoxydes in reinem Zustande erhalten wurde, wurde durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak ebenfalls in vier Portionen getheilt, deren jede das Verbindungsgewicht 142.3 zeigte. (Siehe dagegen Brauner, *diese Berichte* XVI, 1860.) Schertel.

Krystallisirtes Calciumsilicophosphat, welches beim Entphosphorn des Eisens entsteht von Ad. Carnot und Richard (*Compt. rend.* 97. 316). Verfasser haben in einer Schlacke, welche bei dem Entphosphorn des Eisens nach der Methode von Thomas und Gilchrist in den Hütten von Jœuf (Meurthe et Moselle) abfällt, kleine, durchsichtige, blaue Krystalle beobachtet, welche dem orthorhombischen Systeme angehören, stark doppelbrechend sind und folgende Zusammensetzung besitzen: $P_2O_5 = 29.65$, $SiO_2 = 12.42$, $CaO = 53.20$, $Al_2O_3 = 2.76$, $FeO = 1.80$, MnO und $MgO =$ Spuren. Wenn die kleine Menge von Al_2O_3 und FeO vernachlässigt wird, berechnet sich für die Verbindung die Formel $Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$. Es ist das erste eigentliche kieselphosphorsaure Mineral, welches aufgefunden worden ist. Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge (*Royal Soc.* XXXV, 137). Metallisches Beryllium wurde dargestellt, indem die Dämpfe von Berylliumchlorid über Natrium geleitet wurden, welches in eisernen Schiffchen in einer Glasröhre sich befand. Das Metall enthielt $Be = 93.97$ pCt., $Be_2O_3 = 4.71$ pCt., $Fe 1.32$ pCt. und Spuren von Si. Die specifische Wärme, nach Regnault's Mischmethode in Terpentin von der specifischen Wärme 0.4231 ausgeführt, wurde im Mittel von vier Bestimmungen = 0.4316, nach Correctur für die Beimengungen = 0.4453 gefunden, so dass für das Atomgewicht 13.65, die Atomwärme 6.08 sich berechnet in naher Uebereinstimmung mit Nilson und Pettersson (vergl. *diese Berichte* XI, 381). Schertel.

Bemerkungen zum Atomgewicht des Berylliums von J. Emerson Reynolds (*Royal Soc.* XXXV, 248). Verfasser deutet gegenüber den Versuchen von Humpidge auf die Unreinheit des von diesem benutzten Präparates hin und beruft sich als Stütze seiner Bestimmung der specifischen Wärme (vergl. *diese Berichte* XI, 1835) und des Atomgewichtes auf Hartley's spektroskopische Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XVI, 1859). Schertel.

Ueber die reducirende Wirkung von Bleischwamm von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Fein vertheiltes Blei aus Bleiacetat durch Zink niedergeschlagen, von dem angenommen

wird, dass es keinen Wasserstoff eingeschlossen enthält, bildet aus verdünnter Salpeterlösung, zumal nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und bei erhöhter Temperatur, schon in kurzer Zeit deutlich nachweisbare Mengen Ammoniak.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans von Odin T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 1—37). Aus der Abweichung der Krystallform des Braunit von derjenigen der übrigen Oxyde, R_2O_3 , sowie des Hausmannit von derjenigen der Spinelle war von Hermann und G. Rose geschlossen worden, dass der Braunit als $MnO \cdot MnO_2$, der Hausmannit als $2MnO \cdot MnO_2$ zu betrachten sei. Dass beide Mineralien durch verdünnte Salpetersäure diesen Constitutionsformeln entsprechend gespalten werden, scheint diese Anschauung zu bekräftigen. Verfasser bestätigte auch durch Versuch, dass das Manganoxyd durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure quantitativ in Manganoxydul und Manganhyperoxyd gespalten werde; dagegen wirkt Essigsäure auf geglühtes Oxyd nur wenig ein. Geglühtes Manganoxyduloxyd wird von Essigsäure um so weniger angegriffen, je concentrirter die Säure ist. Das Filtrat von der Behandlung mit Eisessig hat zimtbraune Farbe; der Rückstand hat noch die Zusammensetzung Mn_3O_4 . Manganoxyduloxydhydrat, nach Otto dargestellt, giebt bei Behandlung mit Eisessig eine braune Lösung, welche nach einigen Tagen zimtbraune, mikroskopische, rechteckige Tafeln abscheidet, die aus normalem, essigsauerm Manganoxyd, $Mn_2 \cdot O_6 \cdot (C_2H_3O)_6 + 4H_2O$, bestehen. Es war also durch die Säure Spaltung des Manganoxyduloxyses in MnO und Mn_2O_3 verursacht worden. Aehnliches bewirkt die concentrirte Schwefelsäure. — Man hat also nach dem Verfasser in dem Manganoxye das wirkliche Analogon des Eisenoxydes; doch befinden sich die Atome im Mn_2O_3 mehr im labilen Gleichgewichte, weil das Mangan gegenüber dem Sauerstoffe bestrebt ist, als tetravalentes Atom aufzutreten und verdünnten Säuren gegenüber unbeständig ist. Die Analogie zwischen Fe_2O_3 und Mn_2O_3 sucht Verfasser durch das Studium der Manganoxdsalze darzulegen. Essigsaueres Manganoxyd, $Mn_2 \cdot O_6 \cdot (C_2O_3O)_6 + 4H_2O$, wird dargestellt, indem man etwa 5 g Manganoxyduloxydhydrat mit 200 ccm reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren digerirt, die schliesslich farblose Flüssigkeit mit den ausgeschiedenen Krystallen im Wasserbade erwärmt, die dunkle Lösung filtrirt, mit einigen Kubikcentimetern Wasser versetzt und in lose bedeckten Bechergläse krystallisiren lässt. Die braunen Krystalle werden mit Eisessig gewaschen. Wird concentrirte Schwefelsäure mit den trockenen Krystallen gemischt und unter Abkühlen tropfenweise Wasser zugegeben, so entsteht eine tiefrothe Lösung, welche einen dunklen, kry-

stallinischen Niederschlag von Fremy's Salz $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2, 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Orthophosphorsäure giebt beim Kochen mit den Krystallen einen lichtgrünlichen, phosphorsaures Natron, einen bräunlich violetten Niederschlag; Arsensäure und arsensaures Natron verhalten sich entsprechend. Feste Oxalsäure und Weinsäure erzeugen beim Schütteln mit der Lösung des Salzes in Essigsäure krystallische Niederschläge; Indigo wird beim Erhitzen mit der Lösung des Acetates entfärbt; Quecksilber beim Schütteln oxydirt. — Normales, phosphorsaures Manganoxyd, $\text{Mn}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot (\text{PO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure mit der Lösung des essigsauren Manganoxydes in Eisessig oder durch allmähliches Eintragen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Manganoxydul in eine auf 100° erwärmte Lösung reiner Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge des Wassers dargestellt und bildet bei 100° getrocknet ein grünlich graues Pulver, auf welches verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure beim Kochen nicht einwirken. Das Wasser kann erst bei schwachem Glühen völlig ausgetrieben werden. Wird krystallisirte Phosphorsäure in einem Platintiegel geschmolzen und bei $110-170^\circ$ mit Manganidphosphat gesättigt und etwa 24 Stunden auf $170-190^\circ$ erhalten, so scheidet sich ein violetter Niederschlag $\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{P}_3\text{O}_7)_2$ ab. — Arsensaures Manganoxyd, $\text{Mn}_2 \cdot \text{O}_6(\text{AsO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$, wird wie das phosphorsaure Salz dargestellt und bildet ein graues Pulver, welches sich dem Phosphate ähnlich verhält. — Phosphorsaures Manganoxyd-Natron, $\text{Mn}_2 \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man die Lösung des essigsauren Manganoxydes in Eisessig oder die frisch bereitete Lösung des geglühten Manganoxydes in Salzsäure in überschüssige Lösung von Natriumpyrophosphat einfließen lässt. Die Flüssigkeit wird zuerst tiefroth und scheidet nach einiger Zeit ein rothes, krystallinisches Salz aus. — Zur Reihe dieser Salze rechnet der Verfasser auch Fremy's schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, welchem er die Formel $\text{Mn}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot 4\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ zutheilt. — Manganhyperoxyd im bedeckten Porzellantiegel vor dem Gebläse zur Weissgluth erhitzt, wurde zu Manganoxydul, was bereits Geuther und Pickering beobachtet hatten. — Otto's Manganoxydoxydul nimmt bereits beim Trocknen bei 100° Sauerstoff auf. Beim Kochen mit Salmiaklösung giebt es ebenso wie das geglühte etwas Manganoxydul ab. Schertel.

Ueber Antimonpentajodid von J. H. Pendleton (*Chem. News* 48, 97). Reines Antimon wurde mit überschüssigem Jod in einer mit indifferentem Gas gefüllten Glasröhre geschmolzen und dann im Schwefelsäurebade längere Zeit erhitzt, während das andere Ende der Röhre kühl gehalten wurde. Warde das Bad auf einer Temperatur von etwa 130° gehalten, so erhielt man eine homogene krystal-

liche Masse von dunkel brauner Farbe, deren Analyse Werthe ergab, die mit der Formel SbJ_5 nahe übereinstimmen. Der Schmelzpunkt des Produktes lag zwischen 78 und 79°. Die Verbindung erleidet bei geringer Temperaturerhöhung theilweise Zersetzung, analog dem Verhalten des Arsenpentajodides (*diese Berichte* XVI, 223).

Schertel.

Ueber die Erden des Gadolinitz von Ytterby von Carl Aner von Welsbach (*Monatsh. für Chem.* 4, 630—642). In der im Auszuge kaum wiederzugebenden Abhandlung wird eine bequemere Trennungsmethode der Gadoliniterden angegeben, die darauf beruht, dass man die basischen Nitrats nicht durch vorsichtiges Glühen der Neutralsalze darstellt und nachher die Masse auskocht, sondern dass man zur Lösung der Nitrats die vorher auf gewöhnlichem Wege bereiteten Oxyde hinzufügt.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber das specifische Gewicht von festem, geschmolzenen und in Lösung befindlichem Paraffin von George Beilby (*Chem. soc.* 1883, 388—390). Das untersuchte Paraffin schmolz bei 38° und hatte im festen Zustande bei 21° C. das specifische Gewicht 0.874 geschmolzen bei 38°: 0.783. Beim Lösen in Paraffinöl von 21° C. nahm das Volumen des Paraffins von 63.26 auf 69.76 zu, woraus sich das specifische Gewicht 0.7956 berechnet. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Paraffins änderte sich für je 1.375° C. um ± 0.001 .

Schertel.

Ueber die nitrirten Derivate des Aethylenhydrürs von A. Villiers (*Compt. rend.* 97, 258). Verfasser hat früher (vergl. *diese Berichte* XV, 1339) eine durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylenbromid erhaltene Verbindung, $C_2Br_2(NO_2)_4 \cdot 2KHO$, beschrieben, welche von Losanitsch (*diese Berichte* XVI, 51) für identisch mit dem von ihm dargestellten $CBrK(NO_2)_2$ erklärt worden ist. Verfasser glaubt trotzdem die von ihm aufgestellte Formel aufrecht erhalten zu müssen. Durch Säuren wird die Kaliumverbindung zuerst zerlegt, aber das freie Tetranitrodibromäthan zersetzt sich schnell weiter und liefert bromreichere Körper. Aus Bromäthyl und Bromäthylenbromid, $C_2H_3Br_3$, konnten mittelst Salpetersäure analoge Nitroprodukte nicht gewonnen werden. — Bei der Reduktion des Tetranitrodibromäthans mit Natriumamalgame tritt völlige Spaltung des Moleküls ein und es entstehen Ammoniak und Blausäure. Schwefel-

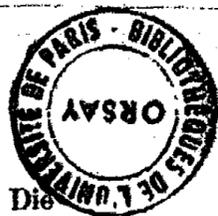
ammonium erzeugt daraus mehrere Reduktionsprodukte, von denen das erste beschrieben ist. Wenn man den Nitrokörper mit einer zur Lösung ungenügenden Menge verdünnten Ammoniaks übergießt, Schwefelwasserstoff bis zur Braunfärbung einleitet und die Flüssigkeit warm filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten hellbraune Krystalle der Zusammensetzung $C_2K_2(NO_2)_4$ ab, welche schon unter 100° decrepitiren, bei ca. 200° heftig explodiren und ebenso auf Zusatz selbst sehr verdünnter Säuren unter heftigster Explosion sich zersetzen.

Pinner.

Ueber einige Derivate des Mannithexylens von L. Henry (*Compt. rend.* 97, 260). Das bereits von Domac aus Hexylen und unterchloriger Säure dargestellte Hexylenchlorhydrin, $C_6H_{12}Cl(OH)$, kocht bei 170° und hat die Dichte 1.018 bei 11° . Hexylenoxyd vereinigt sich leicht mit Salzsäure und liefert ein dem beschriebenen isomeres Chlorhydrin, $C_6H_{12}ClOH$, welches ebenfalls bei $170 - 171^\circ$ kocht und bei 11° die Dichte 1.0143 besitzt. Mit Bromwasserstoff vereinigt sich Hexylenoxyd zu dem Bromhydrin, $C_6H_{12}BrOH$, einer etwas dicken, allmählich gelblich werdenden Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack mit dem Siedepunkt $188 - 190^\circ$ (Bar. = 769 mm) und der Dichte 1.2959 bei 11° . Das mittelst Jodwasserstoff dargestellte Jodhydrin bräunt sich schnell und ist nicht destillirbar. Das Acetylchlorhydrin, $C_6H_{12}ClOC_2H_5$, aus dem Chlorhydrin mittelst Chloracetyl dargestellt, ist eine erfrischend riechende, bei $188 - 190^\circ$ siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.04 bei 6° . Das Chloronitrin, $C_6H_{12}ClNO_2$, und das Dinitrin, $C_6H_{12}(NO_2)_2$, durch Eintropfenlassen von Hexylenchlorhydrin und von Hexylenoxyd in Salpeterschwefelsäure gewonnen, sind farblose, nicht destillirbare Flüssigkeiten. — Hexylenchlorid, $C_6H_{12}Cl_2$, entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hexylen, ferner bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexylenoxyd und ist eine schwach pfefferartig riechende Flüssigkeit, die bei $162 - 165^\circ$ kocht und bei 11° die Dichte 1.0527 besitzt. Durch alkoholische Kalilauge entsteht daraus Chlorhexylen, $C_6H_{11}Cl$, welches unangenehmen Geruch und stechenden Geschmack besitzt, bei 122° (Bar. = 768 mm) kocht und die Dichte 0.9036 bei 11° hat. Mit Schwefelsäure behandelt liefert es Hexylenketon, $C_6H_{12}O$, als angenehm pfefferartig riechende, brennend schmeckende, bei 125° (Bar. = 753 mm) kochende Flüssigkeit von der Dichte 0.8343 bei 11° .

Pinner.

Ueber die Molekulargewichte substituierter Ammoniake. No. I, Triäthylamin von James Dewar und Alexander Scott (*Royal Soc.* XXXV, 347—349). Die substituirten Ammoniake, besonders die tertiären Amine, erscheinen besonders geeignet, geringe Abweichungen von ganzen Zahlen der vereinigten Atomgewichte von Kohlenstoff und



Wasserstoff durch Summirung augenfällig hervortreten zu lassen. Die Verfasser bestimmten den Bromgehalt des bromwasserstoffsäuren Triäthylamins durch Titration nach dem Verfahren von Stas und berechneten daraus das Molekulargewicht des Salzes und erhielten nach Abzug des von Stas für Ammonium erhaltenen Werthes (18.074) das Atomgewicht der Gruppe C_3H_{12} . Da die Präparate die erforderliche Reinheit nicht besaßen und somit die Resultate der genauen Uebereinstimmung entbehren, so können die gehofften Ergebnisse erst von der versprochenen Fortsetzung der Untersuchung erwartet werden.

Schertel.

Vereinte Wirkung des Kaliumbichromats und der Halogene auf organische Stoffe von Godefroy (*Bull. soc. chim.* 40, 167—172). Leitet man trockenes Chlor durch ein Gemisch von Alkohol und Kaliumbichromat, so verwandelt sich letzteres in Chlorkalium und eine pulverige, braune Masse, welche danach in eine rothe Verbindung übergeht. Die braune Substanz (sie lässt sich leichter durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von 30 Theilen Jod, 80 g Bichromat, 70 g Alkohol und 350 g Wasser bereiten) ist ein Chromoxyd, $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$, welches bei 300° sein Wasser, später nach und nach Sauerstoff verliert und in ein schwarzes, schimmerndes, nach Erhitzen über Rothgluth grünes Sesquioxid übergeht; das Oxyd löst sich nur in siedenden concentrirten Säuren; das schwarze Sesquioxid bildet ein schmutzig-graues Sulfat $Cr_2(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$. Die rothe Verbindung stellt ein Kaliumchromchlorid, $4KCl \cdot Cr_2Cl_6 \cdot H_2O$, dar, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust violett resp. schieferblau wird und durch Wasser in Chlorkalium und Chromoxychlorid zerfällt. Neben der braunen und rothen Verbindung entsteht eine grüne Lösung, welche noch nicht untersuchte Chromchloride resp. -oxychloride enthält; aus dem Alkohol bilden sich beim Beginn der Reaktion: Aldehyd, Chloräthyl, Chloracetyl und Aethylacetat. Verfasser hat das Studium der Einwirkung von Kaliumbichromat und Jod auf Anilin resp. Chinon resp. Resorcin begonnen.

Gabriel.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromäthylidenbromid von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 192—198). Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromäthylidenbromid erhielt Tawildaroff (*Jahresber.* 1875, 262) zwei Dibromäthylene (Sdp. 91° resp. 157°); Verfasser findet nur α -Dibromäthylene (Sdp. 88°) neben Bromacetylen und unverändertem Bromäthylidenbromid. α -Dibromäthylene besitzt, da es mit Aluminiumchlorid und Benzol asymmetrisches Diphenyläthylene, $CH_2:C:(C_6H_5)_2$, liefert, nach Demole (*diese Berichte* XII, 2245) die Constitution $CBr_2:CH_2$.

Nach dem Verfasser ist jedoch dieser Beweis nicht stichhaltig, da auch folgende Interpretation zulässig erscheint:

1. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_2\text{Br} + \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$;
2. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{HBr}$;
3. $\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{HBr} + \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Auch gegen die Interpretation Demole's (*diese Berichte* XIII, 1980) bezüglich der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Dibromäthylen erhebt Verfasser Einwände.

Gabriel.

Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds von Wilh. Fossek (*Monatsh. für Chem.* 4, 660—662). Verfasser stellt reinen Isobutyraldehyd in der Weise dar, dass er die bei der Oxydation des Alkohols übergehenden Produkte zunächst durch einen auf 70—80° erwärmten Kolben und erst von da in den Kühler treten lässt, den rohen Aldehyd mit 1 pCt. concentrirter Schwefelsäure versetzt in der Kälte stehen lässt, wobei der Aldehyd sich polymerisirt, die Krystalle mit Wasser wäscht, trocknet und dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt und destillirt. Der Isobutyraldehyd siedet bei 63° (741 mm) und hat die Dichte 0.8057 bei 0°, 0.7898 bei 20°. Seine Dämpfe verursachen Uebelkeit und Kopfschmerzen.

Pinner.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel (*Monatsh. für Chem.* 4, 531 bis 538). Constitution des Butyrylchlorals. Verfasser haben durch Erhitzen von Monochloraldehyd mit Aldehyd unter Zusatz einer Spur Salzsäure den Monochlorcrotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}$, in nicht reinem Zustande als eine bei 148—160° siedende, stechend riechende, beim Stehen sich bräunende Flüssigkeit erhalten, die identisch war mit dem als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butyrylchloral von Pinner aufgefundenen Monochlorcrotonaldehyd. Der Chlorcrotonaldehyd verbindet sich mit 2 Cl zu gewöhnlichem Butyrylchloral. Da nun der Chlorcrotonaldehyd nur $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$ zusammengesetzt sein kann und durch Chloraddition daraus Butyrylchloral entsteht, so muss diesem die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$ zukommen. Um Aufklärung darüber zu erlangen, haben die Verfasser das aus dem Butyrylchloral durch Basen entstehende Dichlorpropylen oxydirt, um zu sehen, ob darin eine CH_3 -Gruppe enthalten ist, weil alsdann Essigsäure daraus entstehen musste. Letzteres ist thatsächlich der Fall und es kommt daher dem Butyrylchloral die zweite der obigen Formeln zu.

Beiläufig sei hier bemerkt, dass die Constitution des Dichlorpropylens, namentlich das Vorhandensein der Methylgruppe in demselben, bereits durch die Ueberführung desselben in Tetrolsäure mittelst Natrium und Kohlensäure festgestellt war (vergl. *diese Berichte* XIV, 1081).

Pinner.

Ueber α - γ -Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsprodukt des Monochloraldehyds von Konrad Natterer (*Monatsh. für Chem.* 4, 539 — 553). Durch 15stündiges Erhitzen von reinem Monochloraldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100° entsteht neben Wasser als Condensationsprodukt der Dichlorcrotonaldehyd, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$. Man entfernt die wässerige Schicht, wäscht das Condensationsprodukt mit Wasser und destillirt es im Vacuum in eine mit Eis gekühlte, etwas Wasser enthaltende Vorlage. Das Destillat wird nochmals (zur Entfernung von Monochloraldehyd) gewaschen und im Vacuum fraktionirt. Der Dichlorcrotonaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, scharf riechende, unter dem Druck von 18 mm bei 86 bis 87° siedende Flüssigkeit, die in fester Kohlensäure glasartig erstarrt. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure nach der Methode von Lieben und Zeisel liefert die Verbindung etwas Butyraldehyd, normalen Butylalkohol und Crotonylalkohol, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in energischer Reaction Oxalsäure und Monochloressigsäure. Sie verbindet sich unter Erwärmung mit Natriumbisulfit zu einer ziemlich schwer löslichen Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + 3$ oder $4 \text{H}_2\text{O}$. Ebenso verbindet sie sich leicht mit Brom zu Dichlordibrombutyraldehyd, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}$, einer schweren, ebenfalls erst in fester Kohlensäure erstarrenden Flüssigkeit, die mit Natriumbisulfit sich vereinigt und mit Wasser zusammengebracht ein festes, bei 72° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzendes Hydrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, liefert. Endlich verbindet sich der Dichlorcrotonaldehyd noch mit Salzsäure zu einer dem Butyrylchloral isomeren Verbindung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$, welche dickflüssig ist, erst in fester Kohlensäure glasartig erstarrt, schwer in Wasser löslich ist, kein Hydrat bildet und mit Natriumbisulfit unter Erwärmung sich vereinigt. Dieser Trichlorbutyraldehyd wird durch rauchende Salpetersäure leicht zur entsprechenden Trichlorbuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$, oxydirt. Dieselbe bildet bei 73 — 75° schmelzende Krystalle, besitzt scharfen, an Monochloressigsäure erinnernden Geruch, wirkt, auf die Haut gebracht, blasenziehend, zerfließt beim Anreiben mit Wasser und löst sich in ca. 20 Theilen Wasser auf.

Pinner.

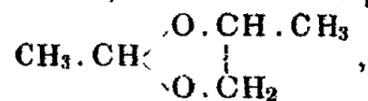
Ueber die Bildung von Croton- und β -Oxybuttersäurealdehyd aus Aethylaldehyd von Arthur Michael und Adolph Kopp (*Amer. chem. journ.* 5, 182—191). Verfasser fassen die Resultate einer Arbeit, über welche bereits eine vorläufige Notiz vorliegt (*diese Berichte* XII, 2091), wie folgt zusammen: 1. Das primäre Einwirkungsprodukt von Chlorzink auf Aethylaldehyd ist β -Oxybutylaldehyd. 2. Neutrale Alkalisalze wirken nicht auf Aldehyd ein. 3. Alkalische Kalisalze, sowie Natrium- und Kaliumhydrat wirken wie Chlorzink. Die Gegenwart von Wasser ist nicht immer nöthig, da

trockene Pottasche dieselbe Wirkung ausübt. 4. Alkalische Natriumsalze bilden unter denselben Bedingungen wie Kaliumsalze hauptsächlich Crotonaldehyd, Oele und wahrscheinlich etwas β -Oxybutylaldehyd. Trockene Soda hat keine Wirkung. 5. β -Oxybutylaldehyd geht durch Erhitzen mit mässig concentrirten Lösungen von Alkalisalzen oder Chlorzink theils in Crotonaldehyd, theils in höher siedende Oele über, welche destillirt in Crotonaldehyd zerfallen. Crotonaldehyd selbst verwandelt sich in höher siedende Produkte.

Durch Einwirkung von Kaliumsalzlösung (Carbonat, Phosphat, Formiat) auf wässrigen Methylaldehyd bei 100° erhalten Verfasser einen dunkelen Syrup, welcher durch partielle Fällung mit Bleiacetat gereinigt, nahezu die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ hat, bitter schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und vielleicht identisch ist mit der von Butlerow erhaltenen Verbindung (*Jahresber.-f. Chem.* 1861, 647; vergl. auch Tollens, *diese Berichte* XVI, 919).

Gabriel.

Einwirkung des Aldehyds auf Propylglycol von Arnaud de Gramont (*Compt. rend.* 97, 173). Durch zweitägiges Erhitzen von Aldehyd mit Isopropylglycol auf 160° (oberhalb 170° bilden sich empyreumatische Produkte) hat Verfasser eine bei 93° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche er als Isopropylenacetal,



anspricht, trotzdem er in der Analyse schlecht stimmende Zahlen erhalten hat. Beim mehrtägigen Zusammenstehen mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung und man kann unter den Zersetzungsprodukten mit Leichtigkeit Aldehyd und Isopropylglycol nachweisen. Auf Isopropylenoxyd, C_3H_6O , wirkt Aldehyd erst oberhalb 140° ein und man erhält alsdann Produkte, die unter Verkohlung bis über 200° sieden.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ameisensäure auf Erythrit von A. Henninger (durch *Chem. Centralbl.* 1883, 484 aus *Bull. soc. chim.* 39, 625). Als neue (vergl. *diese Berichte* V, 1059; VI, 70) Einwirkungsprodukte von Ameisensäure auf Erythrit werden das Dihydrofurfuran, C_4H_6O , der Crotonaldehyd, C_4H_6O , und ein Anhydrid des Erythrits, $C_4H_5O_3$, angekündigt. Den Rückstand von der Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander bilden zwei Produkte, deren wichtigstes Tetraformin ist. Bei den Versuchen, die Constitution des Furfurans zu ermitteln, wurde kein Additionsprodukt, wohl aber ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_4H_2Br_2O$, erhalten.

Gabriel.

Bequeme Darstellung der Bromessigsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 202—203). Diese Methode beruht auf dem Zerfall der Verbindung $(C_2H_3O_2Br)_4HBr$ in Bromessig- und Brom-

wasserstoffäure (Hell und Mühlhäuser, *diese Berichte* XI, 241). Ein Gemisch von 1 Molekül Essigsäure, etwas mehr als 1 Molekül Brom und eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff (sämtliche Stoffe völlig trocken!) wird bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung am Rückflusskühler erhitzt. Durch Fraktionieren des Reaktionsprodukts erhält man etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Bromessigsäure. Dibromessigsäure bildet sich dabei nicht. Gabriel.

Ueber einige Reaktionen von Cyansilber, Ferrocyan- und Ferridcyansilber von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 73). Ferrocyan-silber giebt bei Behandlung mit Ammoniak Cyansilber, Cyanammonium und Eisenoxydul, theilweise auch metallisches Silber und Eisenoxyd; analog verläuft die Reaktion beim Erwärmen mit Kalihydrat; auch hierbei wird ein Theil des Silbers metallisch abgeschieden. — Ferridcyansilber wird in der Kälte durch Kalihydrat unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt; beim Erwärmen entsteht eine blassrothe Verbindung, die bei fortgesetztem Erhitzen sich schwärzt durch Bildung von metallischem Silber; der blassrothe Niederschlag ist das Produkt der Reaktion zwischen Silberoxyd und Ferridcyan-kalium, wie ein besonderer Versuch bewiesen hat. — Ferrocyan-silber lässt beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser Ferridcyansilber, Cyan-silber und metallisches Silber entstehen; Ferridcyansilber giebt beim Kochen mit Silberoxyd Eisenoxyd und Cyansilber. Schertel.

Ueber die Reduktion des Ferridcyankaliums durch Cyan-kalium von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 73). Eine Lösung krystallisirten Cyankaliums wurde mit rothem Blutlaugensalz in einer Retorte erhitzt, wobei viel Blausäure und Ammoniumcarbonat in das Destillat überging, während die rückständige Lösung eine reichliche Krystallisation von Ferrocyan-kalium lieferte, aber nur wenig cyan-saures und ameisensaures Salz enthielt. Schertel.

Untersuchungen der Blutlaugensalzschnmelze von K. Zulkowsky (*Dingl. Journ.* 249, 168—178). Den Gehalt der aufgelösten Schmelze an Ferrocyan-kalium kann man durch Titration und zwar in der Weise ermitteln, dass man in ein abgemessenes Volumen einer mit Schwefelsäure angesäuerten, heissen Zinklösung (110.82 g $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 + 6H_2O$ im L) die betreffende Blutlaugensalzlösung aus einer Bürette so lange zufließen lässt, bis Eisenchlorid eine schwache aber deutliche Blaufärbung am äussersten Rande des von Fliesspapier aufgesogenen Probetropfens hervorruft; der Zinknieder-schlag hat die Zusammensetzung $5Zn_2FeCy_6 + 2K_4FeCy_6$, so dass also 10 $ZnSO_4$ auf 7 K_4FeCy_6 wirken, d. h. also 1 cem obiger Zink-lösung 0.07385 g krystallisirtes Blutlaugensalz angiebt. Da nun zur Erkennung der Endreaktion für je 1 cem Flüssigkeit rund 0.5 mg Blut-laugensalzüberschuss nöthig sind, so ergibt sich, wenn f das Flüssig-

keitsvolumen nach der Titration ist und p g Substanz zu V ccm gelöst wurden, wovon V ccm für z ccm obiger Zinklösung verbraucht wurden, der Procentgehalt $B = (7.385 Vz + 0.05 f) : pv$. — Um das Rhodankalium in der Schmelzelösung zu bestimmen, versetzt man sie zunächst zur Entfernung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure, lässt $\frac{1}{2}$ — 1 Tag stehen, neutralisirt mit Zinkblumen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Schwefligsäure und überschüssigem Kupfervitriol, wodurch Kupferrhodanür ausfällt, aus welchem man nach Ueberführung in das Sulfür die Rhodanwasserstoffsäure berechnet.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers, vorl. Mittheilung von A. Ehrenberg (*Journ. f. pr. Chem.* N. F. 28, 56). Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber nicht wie Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin, sondern es entsteht nur Rhodanquecksilber, Rhodanammon und Kohlensäure. Rhodanalkalien setzen sich mit Knallquecksilber um wie Chloralkalien; es bildet sich fulminursaures Alkali und Rhodanquecksilber. Wird Knallquecksilber mit Schwefeläthyl und Wasser oder Alkohol im Rohr erhitzt, so erhält man neben fulminursaurem Quecksilber und fulminursaurem Ammon Schwefelquecksilber. Schwefelkohlenstoff wirkt unter denselben Bedingungen ebenso; aber bei Fernhalten von Wasser entstehen andere Produkte.

Schotten.

Ueber polymeres Trichloracetonitril von A. Weddige, vorl. Mittheilung (*Journ. f. prakt. Chem.* 28, 188). Werden polymerer Cyankohlensäureäthyläther und Phosphorchlorid in äquivalenten Mengen am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid ein dickflüssiges, gelbbraunes Oel, welches nach seinen Reaktionen als das Chlorid der *p*-Cyankohlensäure anzusehen ist. Wird dieses neuerdings mit Phosphorchlorid im Rohr auf 160° erhitzt, so entsteht eine Substanz, die die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des Trichloracetonitrils, $CNCCl_3$, hat und daher als ein Polymeres desselben anzusehen ist. Mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus Alkohol unkrystallisirt, stellt es grosse Blätter oder Prismen dar, die bei 91 — 92° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefert es Substitutionsprodukte, die noch näher zu untersuchen sind.

Schotten.

Die Einwirkung einiger polyatomen Alkohole auf Borax, einschliesslich der Chemie des Glycerinum boracis und des Mel boracis von Wyndham R. Dunstan (*Pharm. Journ.* 1883, 41—44). Borax mit Glycerin befeuchtet färbt die Flamme grün (vergl. Senier und Lowe, *diese Berichte* XI, 1268). Aehnlich wirken Erythrit und Glycol; aber auch aus anderen polyatomen Alkoholen, wie Mannit,

Dextrose, Lävulose entstehen durch Erhitzen mit trockenem Borax neben Natriummetaborat Verbindungen, welche die Flamme grün färben. Dieselben können dem Reaktionsgemisch durch Aether entzogen werden, bilden nach dem Verdunsten desselben meist amorphe Massen, werden vom Verfasser als Borsäureäther (borine) aufgefasst und zerfallen durch Wasser in Borsäure und den betreffenden Alkohol. — Der intermediären Bildung resp. späteren Zersetzung dieser Aether wird es zugeschrieben, dass die Boraxlösungen mit einem der obigen Alkohole versetzt, saure Reaktion annehmen; dass letztere beim Erhitzen der Flüssigkeit in die alkalische umschlägt, um beim Erkalten wieder sauer zu werden, ist eine Erscheinung, welche man bei jeder mit Borsäure schwach angesäuerten Natriummetaboratlösung beobachten kann. Das Mel boracis zeigt ein Verhalten, wie es die beschriebene Wirkung der Dextrose und Lävulose auf Borax voraussetzen lässt.

Gabriel.

Ueber das β -Butylglycol von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 97, 473). Das von Kekulé als Nebenprodukt bei der Reduktion des Aldehyds gewonnene β -Butylglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, erhält man in reichlicher Menge bei der Einwirkung von 1 procentigem Natriumamalgam auf eine kalte, verdünnte Lösung von reinem, völlig wasserlöslichen Aldol, nur muss die Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten werden. Zu Ende der Reaktion neutralisirt man und destillirt im Vacuum, bis eine ölige Schicht sich abscheidet. Diese wird alsdann bis 160° bei 10 mm Druck, und das Destillat bei gewöhnlichem Druck destillirt, wobei der grösste Theil von 190 — 220° übergeht. Die unter dem Oel befindliche, salzdurchtränkte Masse wird im Vacuum getrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft und dann ebenfalls erst im Vacuum, dann bei gewöhnlichem Druck destillirt. Das Butylglycol ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, kocht bei 207 — 208° (Bar. = 769 mm) und hat bei 0° die Dichte 1.0259. Mit Phosphorpentachlorid liefert es in äusserst heftiger Reaktion nur eine kleine Menge bei 130 — 135° siedenden Chlorürs, die Hauptmasse ist nicht destillirbar und enthält Chlor und Phosphor. Chloracetyl liefert in heftiger Reaktion ein von Chlor nicht zu befreiendes Acetylprodukt. Dagegen erhält man bei mehrtägigem Erhitzen des Glycols mit Essigsäureanhydrid auf 100° das Diacetin, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$, als eine schwach sauer riechende, in Wasser unlösliche, bei 206.5 — 208.5° siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.055 bei 0° . Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt das Glycol in das nur im Vacuum unzersetzt (bei 10 mm Druck bei 115 — 116°) siedende Jodür, $\text{C}_4\text{H}_8\text{J}_2$, von der Dichte 2.291 bei 0° .

Neben dem Butylglycol entsteht bei der Reduction des Aldols eine unter gewöhnlichem Druck bei 220—250°, nach der Reinigung unter 15 mm Druck bei 160—165° siedende Verbindung, welche isomer ist dem Dialdanalkohol, $C_8H_{16}O_3$.

Planer.

Berichtigung von E. Schulze (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 28, 63). Die Angabe in der Abhandlung von Schulze und Barbieri (*diese Berichte* XVI, 1496), dass der lecithinartige Körper aus den Lupinenkeimlingen in Aether unlöslich, ist dahin zu berichtigen, dass derselbe sich in Aether, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löst, aber in Wasser unlöslich ist.

Schotten.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid vorl. Mittheilung von E. Kauder (*Journ. f. pr. Chemie* 28, 191). Nachdem 1 Theil Succinylchlorid mit 3 Theilen Chlorphosphor im Rohr auf 230° erhitzt war, entwich beim Oeffnen Salzsäure und bei der Fraktionirung des Röhreninhalts ging zuerst Phosphoroxychlorid über, dann gegen 215° ein in Wasser unlösliches, in der Kälte krystallinisch erstarrendes, scharf riechendes Oel vom specifischen Gewicht 1.694 und der Zusammensetzung C_4Cl_6O . Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird dieser Körper in ein bei 119.5° schmelzendes Säureanhydrid von der Formel $C_4Cl_2O_3$ verwandelt. Mit der Untersuchung desselben, sowie der aus Citronensäure und Weinsäure unter der Einwirkung des Chlorphosphors entstehenden Körper ist der Verfasser noch beschäftigt.

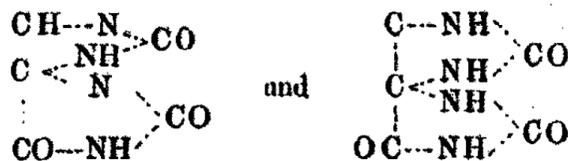
Schotten.

Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 21, 511—522). »Aus den mitgetheilten Versuchen muss geschlossen werden, dass allein die Carbonate, und zwar sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden die vermehrte Löslichkeit der Harnsäure in den Mineralwässern bedingt haben, derart, dass das Lösungsvermögen der letzteren für Harnsäure bei hinlänglicher Verdünnung ihrem Gehalt an jenen Salzen direkt proportional ist; »bei hinlänglicher Verdünnung« insofern, als bei concentrirteren, carbonatreichen Wässern zwar entsprechend mehr Harnsäuresalze entstehen, allein das vorhandene Wasserquantum nicht ausreicht, sie völlig in Lösung zu halten.

Gabriel.

Neue Synthese des Allantoïns und einige Vermuthungen über die Constitution der Harnsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 198—202). Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile von Mesoxalsäure und Harnstoff auf 110° erhielt Verfasser statt des erwarteten Mesoxalylbiureids, $C_5H_4N_4O_4$, neben Kohlensäure Allantoïn, $C_3H_4O_3 + 2CON_2H_2 = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Mesoxalsäure allein spaltet bei 110° keine Kohlensäure ab, dagegen tritt ebenfalls Kohlensäure auf, wenn obiges Gemisch mit

Phosphortrichlorid auf 80° erhitzt wird. — Wie Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, durch Reduktion in Glycoluril, $C_4H_6N_4O_2$, übergeht, so liesse sich vielleicht Mesoxalylbiureid in die um 1 Sauerstoffatom ärmere Harnsäure verwandeln. Von den beiden Constitutionsformeln



steht letztere nach dem Verfasser mit den Eigenschaften der Harnsäure besser im Einklang.

Gabriel.

Ueber ein neues Glycerin von A. Colson (*Compt. rend.* 97, 177). Durch Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf und Destillation des Rohprodukts im Vacuum hat Verfasser ein bei 210—225° übergehendes Oel, $C_9H_9Br_3$, erhalten, aus welchem durch anhaltendes Abkühlen Krystalle gewonnen wurden, die nach dem Umkrystallisiren bei 94.5° schmolzen. Das rohe, bei 210—225° destillirende Oel wurde durch Kochen mit Wasser und Bleicarbonat zersetzt und dadurch Mesitylenglycerin, $C_6H_3(CH_2OH)_3$, dargestellt, welches nach umständlichem Verfahren gereinigt, eine dicke, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform lösliche, bitter schmeckende Flüssigkeit bildet. Mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure konnte daraus das bei 94.5° schmelzende Tribromid, mittelst Salzsäure das bei 277—284° siedende Trichlorid wiedergewonnen werden. In dem oben erwähnten öligen Tribromid ist noch eine isomere Verbindung enthalten, denn aus dem Zersetzungsprodukt desselben mit Wasser konnte Verfasser nach dem Verdampfen des Wassers durch Aether eine Verbindung $C_6H_2Br \cdot CH_3 \cdot (CH_2OH)_2$ ausziehen, welche gestreifte, bei 126° schmelzende Blättchen bildet, in 55 Theilen kochenden, wenig in kaltem Wasser sich löst, noch weniger in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich ist, keinen Geruch und Geschmack besitzt und selbst beim Kochen mit Pottasche das Brom nicht verliert. Durch Bromwasserstoffsäure wird diese Verbindung in ein bei 81—82° schmelzendes Tribromid, $C_6H_2Br \cdot CH_3(CH_2Br)_2$, übergeführt.

Pinner.

Beitrag zur Untersuchung der Fette von Eduard Valenta (*Dingl. Journ.* 249, 270—273). Verfasser hat die Verseifungswerthe (d. h. die Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 g Fett nöthig sind) für verschiedene Fettarten ermittelt und tabellarisch zusammengestellt; es ergibt sich 1) für Aprikosenkernöl, Oel aus süssen und bitteren Mandeln, Arachisöl, Baumwollsamensöl, Olivenöl, Sesamöl als Mittelwerth 193; 2) für Kürbisöl, Oelkuchenöl (Olivenkernöl), Rüllöl (wahrscheinlich aus einer ungarischen Crucifere), als Mittelwerth 188.1; 3) für Rüböl, Rapsöl, Hederichöl, Ricinusöl als

Mittelwerth 177.1; 4) für feste Thierfette die Mittelzahl 195; für Cocusnussöl 270.7—275.5; für Palmkernöl 264.8. Diese Zahlen können bei Prüfung eines Fettes als Anhalt dienen. Gabriel.

Ueber die Gegenwart von Mannit im Ananas von L. Lindet (*Bull. soc. chim.* 40, 65—66). Verfasser findet im Ananas 8.2 pCt. Saccharose und 2.6 pCt. reducirenden Zuckers. Lässt man Ananasbrei gähren, so gewinnt man einen Wein, welcher Mannit enthält; letzterer repräsentirt nicht weniger als 1 pCt. vom Gewicht des rohen Ananas, und ist, wie Verfasser vorläufig glaubt, nicht erst durch Gähmung der Saccharose entstanden. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte von P. Degner (*Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 140—146). Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, »dass durch (5—10 minutliche) Erwärmung sowohl der mit Alkohol versetzten wie der alkoholfreien Rübensäfte (im Wasserbade) nach der Hinzufügung von Bleiessig mehr optisch — nach rechts oder nach links — active Substanzen niedergeschlagen oder unwirksam gemacht werden, als dies ohne Anwendung von Wärme geschieht«. Gabriel.

Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol von P. Degner (*Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 351—460). Verfasser unterwirft die verschiedenen, auf Anwendung von Kalk und Alkohol beruhenden Methoden der Melasseentzuckerung nach Manowry, Weinrich, Eissfeldt u. s. w. einer vergleichenden, sehr umfangreichen Experimentalkritik; er bildet sich aus dem in vielen Tabellen mitgetheilten Zahlenmaterial ein Urtheil über die Einwirkung des Kalks auf die Melasse, über die Entstehung der Kalksalze, der Zuckerverluste, über die Ursachen der verschiedenen Schnelligkeit in der Auslaugung u. s. w. Die gewonnenen Resultate (367—398) lassen sich in der Kürze nicht wiedergeben. Gabriel.

Ueber Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers von E. Flechsig (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 523—540). Das aus einer in der Kälte frisch bereiteten Lösung von Cellulose in starker Schwefelsäure durch viel Wasser niedergeschlagene »Amyloide« unterscheidet sich von der Cellulose durch seine Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit unter Einfluss kalter verdünnter Säuren in Dextrin überzugehen, es wird aber, entgegen älteren Angaben, durch Jod allein (ohne Säure) nicht blau gefärbt. Holzschwefelsäure bildet sich in dieser Lösung erst nach einiger Zeit (sie bildet sich sofort bei Anwendung concentrirterer oder warmer Säure). Nach Prüfung verschiedener Verfahren zur Darstellung des Cellulosezuckers empfiehlt Flechsig das folgende, welches sich dem von Braconnot (*Ann. chim. phys.* 1819) benutzten anschliesst. 250 g lufttrockene (= 234.5 g

trocken) entfettete Watte wird in eine erkaltete Mischung von 1250 g reiner Schwefelsäure (75 pCt. Schwefelsäureanhydrid) und 420 g Wasser portionenweise eingetragen, nach einer Stunde circa $\frac{2}{3}$ Volum Wasser zugefügt, nach einem Tag filtrirt und das Ganze auf $2\frac{1}{2}$ L gebracht. Von dieser Flüssigkeit werden je 50 ccm auf 900 ccm verdünnt und 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Schwefelsäure durch Baryt entfernt, eingedampft, die nach Zusatz von etwas Aether ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol gewaschen, ihre wässrige Lösung durch Thierkohle entfärbt und die wieder erhaltenen Krystalle theils aus absolutem Aethylalkohol, theils aus Methylalkohol umkrystallisirt. Der so dargestellte Zucker zeigte eine specifische Drehung von $+52.92$ resp. 53.04° im Wild'schen Polaristrobometer; sein Reductionsvermögen, nach der Gleichung von Allihn (*Journ. pr. Chem.* 180, 61)

$$y = -2.5647 + 2.0522x - 0.0007576x^2$$

aus der reducirten Kupfermenge y (x bezeichnet das Gewicht des Zuckers) berechnet, stimmte genau mit dem der Dextrose überein; die bisher ohne genügende Beweise angenommene Identität des Cellulosezuckers mit Traubenzucker ist demnach sicher festgestellt.

Hortler.

Ueber die Wirkung von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 341). Wird eine 5proc. Rohrzuckerlösung vierzehn Tage im verschlossenen Kolben auf fast 100° erwärmt, so enthält sie etwa 3 pCt. Glucose, eine Säure und eine flüchtige Substanz, die mit Jod Jodoform liefert, aber kein Alkohol ist. Licht ohne Anwendung von Wärme verändert Rohrzucker weder bei Luftabschluss noch in Gegenwart der atmosphärischen Luft. Die Versuchsdauer betrug 17 Monate. (Vergl. das abweichende Resultat von Rouet (*Compt. rend.* 1871, 1049).

Schotten.

Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren von F. Salomon (*Journ. pr. Chem.* 28, 82—154). Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Moleküls im Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Muskulus seiner Zeit behauptet hat, sondern mit Payen als eine gradweise Umwandlung. Zunächst bildet sich lösliche Stärke, dann das noch einfacher constituirt gedachte Dextrin. Mit der Bildung des Dextrins beginnt auch dessen Hydratisirung. Die Bildung von Maltose während des Umwandlungsprocesses ist nicht anzunehmen. Da die Zuckerbildung sehr innig mit der Zeitdauer des Processes und der Concentration der Säure verknüpft ist, so hat man sich den Vorgang ähnlich dem der Aetherbildung zu denken. Die organischen Säuren erzeugen dieselben Produkte, wie die anorganischen; nur wirken sie bedeutend schwächer.

Schotten.

Synthetische Untersuchungen in der Glycosidgruppe (II) von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 171—182). Erhitzt man 1 Theil Phenylglycosid mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen trocknes Natriumacetat etwa 3 Stunden im Wasserbad, giesst dann in Wasser, lässt mehrere Stunden stehen, erwärmt das Wasser gelinde, lässt dann erkalten und filtrirt, so bleibt im Rückstand Tetraacetylphenylglycosid: $C_6H_7O \cdot OC_6H_5 \cdot (OC_2H_3O)_4$, zurück, welches aus heissem Alkohol in weissen, glitzernden, langen Nadeln anschießt; durch siedenden Alkohol wird es in geringem Grade zersetzt (Geruch nach Aethylacetat). — Bezüglich des weiteren Inhaltes dieser Publikation kann auf die früheren Mittheilungen (*diese Berichte* XII, 2260, XIV, 2100, XV, 1923) verwiesen werden.

Gabriel.

Ueber ein Isomeres des Läurols von A. Renard (*Compt. rend.* 97, 328). Durch wiederholtes Behandeln der bei 180—200° siedenden Antheile der Harzessenz mit gewöhnlicher Schwefelsäure und Entfernen der dabei entstehenden Condensationsprodukte hat Verfasser einen von der Säure nicht angreifbaren, bei 193—195° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{16}$, isolirt, der die Dichte 0.8588 bei 19° besitzt, durch rauchende Salpetersäure in ein öliges Mononitroprodukt verwandelt, durch gewöhnliche Salpetersäure bei 80° zu Isophthalsäure oxydirt und durch rauchende Schwefelsäure in eine Monosulfonsäure, deren Baryumsalz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$, sehr wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich ist, übergeführt wird. Verfasser hält diesen Kohlenwasserstoff für *m*-Aethylpropylbenzol.

Pinner.

Ueber ein Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols von Allen und Underwood (*Bull. soc. chim.* 40, 100—101). Aus den bei Einwirkung von Benzol auf Aluminiumchlorid und Chloräthyl entstehenden Diäthylbenzolen (Siedepunkt 175—185°) wurden die Barytsalze der Sulfosäuren bereitet und das in Wasser löslichste Barytsalz in den Kohlenwasserstoff, Siedepunkt 176—179°, zurückverwandelt. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt gab selbiger feine weisse Nadeln einer bei 200—210° schmelzenden Säure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche durch weitere Oxydation in Isophthalsäure überging.

Gabriel.

Derivate des Amylbenzols von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 616—629). Nach der Methode von Lippmann und Luginin hat Verfasser durch Einwirkung von Benzylidenchlorid auf mit Benzol verdünntes Zinkäthyl Amylbenzol (Diäthylphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (C_2H_5)_2$), dargestellt. Als Nebenprodukt des nach umständlicher Reinigung bei 178—180° siedenden Amylbenzols wurde ein oberhalb 360° siedender Kohlenwasserstoff, anscheinend $C_{22}H_{30}$, erhalten.

Schwefelsäure wirkt nur schwer auf Amylbenzol ein und es entsteht eine Sulfosäure, deren Barymsalz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Durch Einwirkung von Brom auf siedendes Amylbenzol wurde Bromamylbenzol, $C_{11}H_{15}Br$, dem Verfasser die Constitutionsformel $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ zuschreibt, gewonnen. Dasselbe zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck bei $188-190^\circ$, siedet unter 40 mm Druck bei $77-80^\circ$ unter theilweiser Zersetzung, raucht an der Luft, greift die Augen heftig an und besitzt bei 21° die Dichte 1.2834. Durch Kochen mit Wasser wird es ebenso wie durch Kalilauge unter Bromwasserstoffabspaltung in Amenylbenzol, $C_{11}H_{14}$, verwandelt. Dieses siedet unter theilweiser Polymerisation zu Diamenylbenzol bei 173° und ist eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Begierde Brom addirt. Das Diamenylbenzol, $C_{22}H_{28}$, siedet bei $208-212^\circ$, hat bei 23° die Dichte 0.9601 und ist nicht fähig Brom zu addiren. Bei der Oxydation des Amenylbenzols wurde lediglich Benzoesäure und Essigsäure, bei der des Diamenylbenzols neben diesen Säuren hauptsächlich eine krystallinische Säure von heftigem, die Augen stark angreifendem Geruch erhalten.

Pinner.

Oxydation des β -Cymolsulfamids von Ira Remsen und W. C. Day (*Amer. chem. journ.* 5, 149-161). Wie bei der Oxydation des Sulfamids aus gewöhnlichem Cymol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot C_3H_7$ (1:2:4), die Gruppe SO_2NH_2 einen schützenden Einfluss auf das in Orthostellung befindliche Methyl ausübt (vergl. Remsen und Hall, *diese Berichte* XII, 1432), so schützt sie auch nachstehenden Versuchen zufolge die in Orthostellung befindliche Propylgruppe des β -Cymolsulfamids, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7$ (1:3:4).

Bromcymol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_3H_7$ (1:2:4), vom Siedepunkt 237° wurde durch ein Gemisch von rauchender und von concentrirter Schwefelsäure sulfonirt, die entstandene Säure in ein, lange Nadeln bildendes Kalksalz übergeführt, (ein zweites, nicht krystallinisch zu erhaltendes blieb in den Laugen); jenes hat die Formel $(C_{10}H_{12}BrSO_2)Ca + 9\frac{1}{2}H_2O$ und wird bei 125° wasserfrei. Ebenfalls $9\frac{1}{2}H_2O$ enthält das leicht verwitternde Baryum- und das Magnesiumsalz, $8H_2O$ das Zinksalz.

Alle Salze krystallisiren in langen Nadeln und lösen sich leichter in heissem als in kaltem Wasser. Das Natriumsalz (feine Nadeln) enthält $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser und ist in kaltem und warmem Wasser leicht löslich; daraus wurde das Bromcymolsulfamid bereitet, welches nur wenig, selbst in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und bei 197° (corr.) schmilzt. Zur Elimination des Broms setzten Verfasser das Amid 14 Tage der Einwirkung von Natrium-

amalgam aus, engten darnach die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Kaliumsulfats ein, dampften die Mutterlauge zur Trockniss (110°), liessen alsdann Phosphorpentachlorid und schliesslich Ammoniak einwirken, und erhielten aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol glitzernde, flache Nadeln von β -Cymolsulfamid, bei 151° schmelzend. Spica's β -Cymolsulfamid vom Schmelzpunkt 73.5—74° (*diese Berichte* XIV, 652) ist möglicherweise ein Derivat des *m*-Cymols (vergl. *id. ibid.* XVI, 791; ferner Claus, *ibid.* XIV, 2139; XVI, 1015). Beim Schmelzen dieses Amids mit Kalihydrat tritt Thymolgeruch auf. Oxydirt man das Amid (5 g) mit Kaliumbichromat (25 g) und Schwefelsäure (40 g), welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, durch 6stündiges Kochen, so bleibt nach dem Filtriren des Reaktionsgemisches eine Substanz auf dem Filter, welche durch Lösen in Soda, Ausfällen mit Säure und wiederholte Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz vom unangegriffenen Amid befreit, aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 244° (corr.) anschiesst: sie ist β -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure, $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot SO_2NH_2 \cdot COOH$ (1:2:4). Ihr Baryumsalz hat die Formel $(C_{10}H_{12}SO_4N)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die nachfolgende Untersuchung lässt es ungewiss, ob in dem erhaltenen β -Cymolsulfamid die Normalpropylgruppe des Cymols noch unverändert, oder ob sie nicht vielleicht in Isopropyl übergegangen ist.

Gabriel.

Oxydation des *p*-Dipropylsulfamids von Ira Remsen und E. H. Keiser (*Amer. chem. journ.* 5, 161—171). 75 g *p*-Dipropylbenzol (bei 224° corr. siedend) wurden durch kurzes Erwärmen mit 75 ccm rauchender Schwefelsäure in die Sulfonsäure, diese in das Baryumsalz, letzteres in das Kaliumsalz, $C_{12}H_{17}SO_3K + 4H_2O$ verwandelt und daraus in üblicher Weise das Amid bereitet; selbiges krystallisirt nach G. H. Williams in Rhomboëdern. Beim Kochen von 10 g Amid mit 66 g Kaliumpyrochromat und 96 g Schwefelsäure (mit ihrem 3fachen Volumen Wassers verdünnt) tritt noch langsamer als beim β -Cymolsulfamid (voriges Referat) Oxydation ein; aus der erkaltenden Reaktionsflüssigkeit scheidet sich α -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure aus, welche aus siedendem Wasser umkrystallisirt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° bildet; daraus wurde das Baryum- und Calciumsalz (beide sehr leicht löslich, letzteres enthält 6 H₂O auf 1 Ca), ein in kleinen, blauen Krystallen auftretendes Kupfersalz (durch Kochen einer Lösung der freien Säure mit Kupferoxyd) von der Formel $(C_{10}H_{12}SO_4N)_3HCu + 2H_2O$ und das flockige, am Licht sich bräunende Silbersalz dargestellt. Die Verfasser halten es, auf frühere Resultate gestützt, für kaum zweifelhaft, dass bei der Oxy-

dation des *p*-Dipropylbenzolsulfamids daa der SO_2NH_2 -Gruppe benachbarte Propyl intakt geblieben ist, also der obigen Säure die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ (1:2:4) zukommt. Nun ist sie aber von der in voriger Abhandlung beschriebenen β -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure verschieden, mit welcher sie hinsichtlich der Stellung des Substituenten am Benzolkern übereinstimmt; dieser Unterschied ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die eine Säure Propyl, die andere Isopropyl enthält. — Kocht man *p*-Dipropylbenzol (5 g) mit 33 g Kaliumpyrochromat und 48 g Schwefelsäure (wie oben verdünnt) mehrere Stunden lang und bläst mit Wasserdampf den unangegriffenen Kohlenwasserstoff ab, so erhält man Terephtalsäure. — Durch Eindampfen der von der α -Sulfaminpropylbenzoesäure abfiltrirten Oxydationsflüssigkeit wurden geringe Mengen von Monokaliumsulfoterephtalat $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Gabriel.

Notizen über Halogenderivate von R. Benedikt und M. von Schmidt (*Monatsh. für Chem.* 4, 604—609). Das Tribromphenol wird in eisessigsaurer Lösung durch Chlor in der Siedehitze in Trichlorphenol umgewandelt. Jodkalium wirkt auf Tribromphenol gar nicht, auf Tribromresorcin nur wenig ein, Tribromphloroglucin wird bei Kochhitze durch 2 Moleküle KJ in eine unlösliche Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{J}_2\text{O}_3$, übergeführt. Durch einen grösseren Ueberschuss von Jodkalium wird diese Verbindung zersetzt und bei Anwendung von 7 KJ ist Alles gelöst, aber in der Lösung lediglich Phloroglucin enthalten, ($2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{J}_2\text{O}_3 + 7\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 6\text{KBr} + \text{KJ}_2 + 3\text{J}_2$). Durch Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol wurde nur einmal eine krystallisirende Substanz, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$, erhalten, die jedoch wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes (46°) nicht Pentachlorphenolchlorid zu sein scheint. Leitet man Chlor durch Pentachlorphenol in eisessigsaurer Lösung, so erhält man die Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}$, welche aus Petroleumäther in grossen, farblosen, bei 102° schmelzenden Säulen krystallisirt und in Kalilauge unter Zersetzung sich löst. Die eisessigsauren Mutterlaugen enthalten nach dem Auskrystallisiren der Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}$ in geringer Menge eine Verbindung, welche anscheinend $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$ zusammengesetzt ist und bei circa 100° schmilzt.

Pinner.

Ueber die Rothfärbung von Carbonsäure von W. Meyke (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 425—432). Die Rothfärbung der reinen, krystallisirten, weissen Carbonsäure wird durch Aufbewahrung in bleihaltigen Glasgefässen hervorgerufen und nicht durch Ammoniumnitrit; dies bewirkt vielmehr Grünfärbung.

Gabriel.

Methylierung der Phenole von Camille Vincent (*Bull. soc. chim.* 40, 106—107). In ein mit trockenem Natriumphenolat gefülltes, auf 190 — 200° erhitztes Gefäss lässt man durch ein bis auf den Boden

reichendes Zuleitungsrohr Chlormethyl treten und zwar so schnell, wie es die aus dem Ableitungsrohr austretenden Dämpfe des entstehenden Anisols gestatten; in ca. 1 Stunde kann man 1 kg Phenolat zersetzen. Kalium- α -naphtolat wird bei 280° in analoger Weise in Methyl- α -naphtoläther verwandelt, welcher bei 269—270° siedet, stark lichtbrechend ist ($n = 1.6187$ für Natriumlicht) und stark und anhaltend nach Orangenblüthen riecht; ähnlich riecht die isomere β -Verbindung, welche bei 300° aus Kalium- β -naphtolat entsteht; sie bildet weisse, glänzende, bei 70.5° schmelzende Blättchen. Gabriel.

Ueber ein viertes Monobromphenol von F. Fittica (*Journ. pr. Chem.* 28, 176—188). Das vierte Bromphenol wurde gewonnen, indem 10 g Phenol, in 10 g absolutem Alkohol gelöst, unter Abkühlung allmählich mit 17 g Brom versetzt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat fraktionirt. Während der bei 195—210° übergehende Antheil in einer Kältemischung vollständig erstarrte und weitere Fraktionen zum Theil fest wurden, blieb das von 235—240° übergegangene flüssig. Aus dieser Menge wurde durch vorsichtiges Fraktioniren das bei 236—238° siedende, in einer Kältemischung flüssig bleibende, vierte Bromphenol gewonnen. In Eisessig gelöst mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht behandelt geht das Bromphenol zunächst in eine »Molekülverbindung« von Mono- und Dinitrobromphenol über. Aus dieser lässt sich entweder durch weitere Behandlung mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht oder durch Kochen mit Barytwasser und Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure ein bei 108—110° schmelzendes Dinitrobromphenol gewinnen. In der salzsauren Mutterlauge ist eine Molekülverbindung von 2 Molekülen Bromnitro- und 1 Molekül Bromdinitrophenol enthalten. Schotten.

Notiz über die Wirkung von Allyljodid auf Phenol in Gegenwart von Zink oder Aluminium von Percy Frankland und T. Turner (*Chem. Soc.* 1883, I, 357). Durch allmählichen Zusatz von Allyljodid zu erhitztem, mit Zink- oder Aluminiumfolie versetztem Phenol bildet sich unter Entwicklung von Jodwasserstoff ein bei 223—225° siedendes Oel, dessen Analyse nicht die Zahlen für Allylphenol, sondern für Propylphenol ergab. Schotten.

Versuche über Darstellung von Nitrophenetol von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 62). Beim Erhitzen von Nitrophenolnatrium mit ätherschwefelsaurem Salz in wässriger Lösung am Rückflusskühler entsteht nur sehr wenig Nitrophenetol. Bei dem Versuch, die Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, trat meist Explosion ein, ehe die Temperatur von 150° erreicht war. Schotten

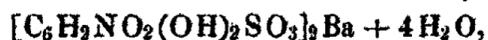
Ueber Phenylxyacet-Imidoäther und -Amidin, vorl. Mittheilung von C. Beyer (*Journ. pr. Chem.* 28, 190). Die salzsaure Verbindung des genannten Aethers entsteht durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin. Dieser Körper, Nadelchen vom Schmelzpunkt 121° , zerfällt mit Wasser in Mandelsäureäthyläther und Chlorammonium. Der Mandelsäureäther ist, entgegengesetzt den Angaben von Luginin und Naquet (*Ann.* 189, 300), ein schweres, farbloses, nach Jasmin riechendes Oel, welches bei 254° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Durch Hitze zerfällt der salzsaure Imidoäther in Mandelsäureamid (Schmp. 132°) und Chloräthyl. Durch Versetzen mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether wird aus der salzsauren Verbindung der freie Imidoäther gewonnen. Er krystallisirt aus Ligroin in feinen Nadeln (Schmp. 71°). Alkoholisches Ammoniak verwandelt den salzsauren Aether in salzsaures Phenylxyacetamidin, welches aus Wasser in Prismen krystallisirt, die bei 213° schmelzen. Aus der salzsauren Verbindung wird das freie Amidin ebenfalls im krystallisirten Zustand gewonnen. Es ist in Aether wenig löslich und besitzt stark alkalische Reaktion.

Schotten.

Ueber Amidoazobenzolparasulfosäure von J. V. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 4, 652—659). Die bei der Reduktion der vom Verfasser früher beschriebenen Nitroazobenzolparasulfosäure (vergl. diese Berichte XVI, 1499) mit Zinnchlorür entstehende Amidosäure ist nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers Amidohydrazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(NH_2) \cdot (NH)_2C_6H_4SO_3H$. Bei der Behandlung mit Kaliumnitrit liefert sie zunächst die eigentliche Amidoazobenzolsulfosäure und wird dann in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt. Die Amidoazosäure, $C_6H_4NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + H_2O$, entsteht aber auch auf Zusatz der berechneten Menge Ammoniumsulfhydrat zur alkoholischen Lösung der Nitroazosäure. Aus der entstehenden braunrothen Lösung wird die Säure durch Salzsäure gemeinschaftlich mit Schwefel gefällt und durch Ueberführen in das Baryumsalz gereinigt. Die freie Säure ist ein krystallinischer, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag (bei 22° lösen 100 Theile Wasser 0.0196 Theile Säure). Ihre Salze krystallisiren leicht. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8NH_2N_2SO_3K + H_2O$, bildet goldglänzende, leicht lösliche, rhombische Platten; das Baryumsalz, $(C_{12}H_8NH_2N_2SO_3)_2Ba + 6H_2O$, feuerfarbige, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln (bei 24° lösen 100 Theile Wasser 0.064 Theile Salz); das Calciumsalz, $(C_{12}H_8NH_2N_2SO_3)_2Ca + 4H_2O$, gelbe, sehr schwer (bei 20° 0.258:100) in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Blätter; das Strontiumsalz (mit 2 H_2O) lange, biegsame Nadeln; das Bleisalz (wasserfrei) kleine Plättchen (100 Theile Wasser lösen

bei 20° 0.064 Theile). Verfasser hat diese aus Azobenzol erhaltene Amidosäure verglichen mit der durch Diazotiren der Sulfanilsäure und Condensation der Diazosäure mit Anilin entstehenden Amidoazobenzolsulfosäure, deren Natriumsalz das »Echtgelb« ist. Es stellte sich zunächst heraus, dass bei der Condensation der Diazobenzolsulfosäure mit Anilin zwei durch ihre Löslichkeit unterschiedene Säuren entstehen. Aber auch die schwerer lösliche Säure ist nicht identisch mit der oben beschriebenen Amidosäure. Die freie Säure enthält $1\frac{1}{2}$ H₂O, ihr Baryumsalz ist rhombisch (das oben beschriebene monosymmetrisch) und seine Löslichkeit in Wasser 0.052, das Calciumsalz enthält 2 H₂O und seine Löslichkeit ist 0.1672 : 100. Dagegen liefern beide Säuren bei völligem Abbau Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin. Pinner.

Ueber Nitroresorcinsulfosäure von K. Hazura (*Monatsh. für Chem.* 4, 610—615). Beim Erwärmen des bei 115° schmelzenden, nicht flüchtigen Nitroresorcins mit Schwefelsäure auf 80—90° entsteht eine Sulfosäure und als Nebenprodukt eine beim Verdünnen der Reaktionsmasse niederfallende Verbindung, C₁₂H₄(NO₂)₂(OH)₄, Dinitrodiresorcin, welche aus heissem Wasser in hellrothen Warzen krystallisirt, schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Ammoniak sich löst, bei 170° sich bräunt und in höherer Temperatur ohne zu schmelzen verkohlt. Die Nitroresorcinsulfosäure, C₆H₂NO₂.SO₃H.(OH)₂ + $1\frac{1}{2}$ H₂O, krystallisirt in gelblich weissen, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslichen Schuppen und schmilzt bei 124—125°. Mit Baryumhydrat liefert sie drei Salze, das Monobaryumsalz,

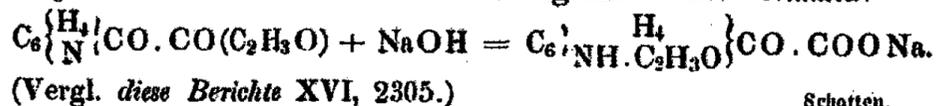


schwefelgelbe, leicht lösliche Nadeln, das Dibaryumsalz, (C₆H₂NO₂.SO₃.OHO)₂Ba₂ + 4 H₂O, in kaltem Wasser schwer lösliche, citronengelbe Schuppen, und das Tribaryumsalz, (C₆H₂NO₂.SO₃.O)₂Ba₃ + 10 H₂O, blutrothe, fast unlösliche Nadeln. Beim Bromiren liefert die Säure unter Abspaltung der Sulfogruppen das bei 147° schmelzende Dibromnitroresorcin. Beim Erhitzen der Säure mit Zinn und Salzsäure scheidet sich Amidoresorcinsulfosäure, C₆H₃NH₂.SO₃H.(OH)₂ in röthlichen, prismatischen Krystallen ab, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser sind. In Alkalien löst sie sich leicht, färbt sich aber in dieser Lösung schnell blau, dann grün, schliesslich schwarz. Ausserdem entsteht eine schwefelfreie Amidoverbindung. Pinner.

Neue Synthese der Zimmtsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 205—206). Zimmtsäure bildet sich, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und Malonsäure mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat auf 140° resp. 130° mehrere Stunden hindurch erhitzt. Verfasser wendet sich gegen Fittig's Annahme (*diese Berichte* XIV,

1826), der zufolge bei der Perkin'schen Reaktion die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt. Gabriel.

Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 79). Die Umwandlung des ersteren in die Säure soll in folgender Weise verlaufen:



Ueber ein Nebenprodukt der Aurinfabrikation von A. Claparède und W. Smith (*Chem. societ.* 1883, I, 358). Die weissen Krystalle, welche bei der Aurindarstellung an die Ränder des Gefässes sublimiren, lassen sich auch durch Erhitzen von Phenol und Oxalsäure ohne Anwendung wasserentziehender Mittel darstellen. Sie sind eine Verbindung von 1 Molekül Oxalsäure und 2 Molekülen Phenol und lassen sich auch als saurer Aether der Orthooxalsäure auffassen. Sie schmelzen bei 124° und destilliren zwischen 150 und 180° unter theilweiser Zersetzung, welche sie auch beim Zusammenbringen mit Wasser, Alkohol und Aether erfahren. Es ist denkbar, dass dieser Aether bei der Aurindarstellung als Zwischenprodukt entsteht. Er würde sich dann mit einem Molekül Phenol unter Austritt von Ameisensäure und Wasser zu Aurin vereinigen. Schotten.

Ueber die beiden isomeren Benzylnaphtaline von Camille Vincent und Léon Roux (*Bull. soc. chim.* 40, 163—166). α -Benzylnaphtalin. Man erhitzt ein Gemisch von Naphtalin (160 g), Benzylchlorid (80 g) und Aluminiumchlorid (6—8 g) auf 80—90°, unterbricht die Reaktion nach 10 Minuten durch Eingiessen in Wasser, destillirt und krystallisirt das erstarrte Destillat aus siedendem Alkohol. Die erhaltenen, verfilzten Krystalle werden nach dem Trocknen zwischen den Fingern zertheilt und auf einem Drathnetz gesiebt, wobei die feinen Lamellen der α -Verbindung hindurchgehen, die β -Verbindung zurückbleibt. — Statt Aluminiumchlorid kann man auch vortheilhaft Zinkchlorid (20 pCt. vom Gewicht des Naphtalins) anwenden, das Reaktionsprodukt nach 1½stündigem Erhitzen auf 150° vom Zinkchlorid abgiessen, direkt fraktioniren und dann wie oben verfahren. — Die α -Verbindung bildet glänzende, farblose Lamellen, welche sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aether und siedendem Alkohol, dagegen schwer in kaltem Alkohol (1 Theil in 60 Theilen bei 15°) lösen, bei 59° schmelzen, bei 345° sieden und bei 0° die Dichte 1.165 besitzen. — Zur Bereitung von β -Benzylnaphtalin soll man das Gemisch von Naphtalin und Benzylchlorid unter zeitweiligem Zusatz von sehr wenig Aluminiumchlorid 1 Stunde lang auf 160° erhitzen; behufs Reinigung krystallisirt man die mit Wasser behandelte und dann destillirte Masse mehrmals aus Alkohol, wobei klinorhombische Prismen

resultiren, welche sich in 44 Theilen Alkohol bei 15°, und leicht in den übrigen Lösungsmitteln lösen, bei 55—55°5 schmelzen, bei 345° sieden, und bei 0° die Dichte 1.176 besitzen. — Kocht man die Benzyl-naphtaline mit verdünnter Salpetersäure (10 Theile) und Wasser (20 Theile) 24 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man α - resp. β -Naphthylphenylketon vom Schmelzpunkt 75° resp. 81°5; durch Oxydation mit Kaliumbichromat entsteht Benzoesäure, und durch Chromsäure in eisessigsaurer Lösung scheint Benzyl-naphtylamin gänzlich verbrannt zu werden.

Gabriel.

Ueber Dichlorphenanthron und seine Reduktionsprodukte von Br. Lachowicz (*Journ. pr. Chem.* 28, 168—175). Das diese *Berichte* XVI, 330 Phenanthrendichlorketon genannte Dichlorphenanthron wird mit Vortheil dargestellt, indem das Phenanthrenchinon mit Phosphorchlorid in Gegenwart von Benzol am Rückflusskühler digerirt wird. Die sich nach dem Erkalten ausscheidende Krystallmasse wird mit Ligroin und Alkohol abgewaschen und aus Benzol oder Chloroform umkrystallisirt. Durch Salpetersäure von 1.3 specifischem Gewicht wird das Dichlorphenanthron leicht in Nitroprodukte übergeführt. In warmem Eisessig gelöst mit Eisenpulver versetzt, bis die Farbe aus Braun in Grün übergegangen ist, wird es reducirt. Wird die heiss filtrirte Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich das Monochlorphenanthron in weissen Flocken aus. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet dasselbe gelbliche, bei 122° schmelzende Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Von kaustischen Alkalien wird es beim Erwärmen ohne Veränderung gelöst; von alkoholischem Ammoniak auch durch längeres Kochen nicht verändert. Mit Salpetersäure (1.3) erwärmt geht es in Nitrophenanthronchinon über (Schmp. 281°). Bei länger fortgesetzter Reduktion entsteht aus dem Dichlorphenanthron das Phenanthron, $C_{14}H_{10}O$ (Schmp. 148°). Es wird durch Umkrystallisiren aus Propyl- oder Butylbromid gereinigt. Von fixen Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder gefällt. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich ebenso wenig wie das Monochlorphenanthron. Auch phosphoresciren die alkalischen Lösungen der beiden Reduktionsprodukte nicht mehr. Was die Constitution der genannten Körper betrifft, so enthalten sie alle eine unveränderte Carbonylgruppe.

Schotten.

Ueber ein dem Hydrobenzoin analoges Derivat des Isobutyraldehyds von Wilh. Fosseck (*Monatsh. für Chem.* 4, 663—678). Durch 12 stündiges Stehenlassen von reinem Isobutyraldehyd mit 2 Theilen einer 13.5 procentigen alkoholischen Kalilauge hat Verfasser neben sauren Produkten eine schon früher von ihm erwähnte Verbindung $C_8H_{18}O_2$, Diisobutylglycol, erhalten; vergl. *diese Berichte* XV,

2363. Man destillirt den Alkohol ab, schüttelt nach Zusatz von Wasser mit Aether aus, trocknet den Rückstand der ätherischen Lösung im Vacuum bei 100° und destillirt im Vacuum (unter 25 mm Druck bei 150—151°). Das übergehende Oel erstarrt schnell zu einem weissen Krystallkuchen, der leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser sich löst, aus verdünntem Alkohol in grossen, monosymmetrischen Tafeln krystallisirt, bei 51.5° schmilzt, bei 222—223° siedet und mit Wasserdampf nur in sehr geringer Menge sich verflüchtigt. Seine Diacetylverbindung, $C_8H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$, mittelst Chloracetyl dargestellt, ist ein bei 235° siedendes, schwach ätherartig riechendes Oel. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glycol neben Oxalsäure Isobuttersäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat fast ausschliesslich Essigsäure. Lässt man das Glycol mit 3 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure stehen, oder erhitzt man es damit im Wasserbad, so geht es unter Wasserabspaltung in zwei als aufschwimmendes Oel sich abscheidende Verbindungen, $C_8H_{16}O$, über. Die eine derselben, in geringerer Menge entstehend, riecht betäubend nach Campher und siedet bei 120—122°, die andere ist geruchlos, dickflüssig und siedet bei 260—262°. Beide verbinden sich nicht mit Natriumbisulfit und werden von Chromsäuregemisch auch in der Hitze nur schwer angegriffen. Verfasser betrachtet beide Verbindungen als die den Pinakolinen entsprechenden Anhydride des Diisobutylglycols, welchem die Constitution $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ zukommen muss. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° liefert das Glycol ein mit Wasserdämpfen überzudestillirendes Jodid, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in den ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_8H_{16} , zersetzt wird. Letzterer ist eine nach Petroleum riechende, bei 116—120° siedende, Brom leicht addirende Flüssigkeit.

Neben dem Glycol entstehen bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine Säure $C_8H_{16}O_3$. Die vom Glycol befreite alkalische Lösung wurde angesäuert, mit Wasserdampf die Isobuttersäure übergetrieben und der Destillationsrückstand mit Aether ausgezogen. Die Säure krystallisirt in fächerförmigen Krystallen, ist ziemlich schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, schmilzt bei 92°, liefert ein leicht lösliches, kaum krystallinisches Calciumsalz, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$, und ein amorphes Silber-salz. Sie entsteht nur in geringer Menge.

Pinner.

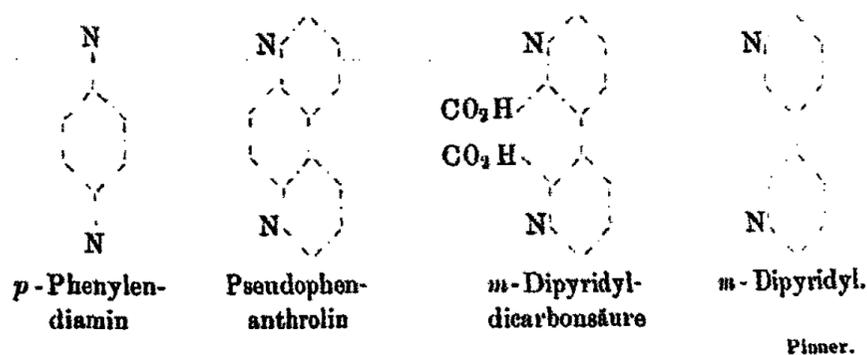
Ueber Derivate des Dipyridyls von Zd. H. Skraup und G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 4, 569—603). Wie früher aus *m*-Phenylendiamin (vergl. *diese Berichte* XV, 2378) haben die Verfasser jetzt mittelst ihrer Methode der Chinolinsynthese aus *p*-Phenyl-

diamin eine dem Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, isomere Base dargestellt, welche sie als Pseudophenanthrolin bezeichnen. Zur Synthese haben sie das Zimndoppelsalz des *p*-Phenylendiamins benutzt und es mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure sechs Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch einen Wasserdampfstrom vom unzersetzten Nitrobenzol befreit, mit Kalilauge übersättigt, mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, der ätherischen Lösung durch Salzsäure die Basen entzogen und die saure Flüssigkeit zum Krystallisiren eingedampft. Die Krystallmasse, welche noch Phenylendiaminsalz enthält, wurde von dem grössten Theil desselben durch Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung mit starker Salzsäure, worin das Diaminsalz schwer löslich ist, befreit, dann in verdünnter Lösung mit Kaliumbichromat in der Kälte das Phenanthrolin als Chromat gefüllt und dieses durch Ammoniak zersetzt. Neben dem Phenanthrolin entsteht in kleiner Menge Chinolin. Das Pseudophenanthrolin ist in reinem Zustande eine weisse, aus Nadelchen bestehende Krystallmasse, schmilzt bei 173° , destillirt unzersetzt oberhalb 360° , besitzt in der Kälte schwachen, nicht unangenehmen Geruch, bildet mit Wasser ein in dicken Nadeln krystallisirendes, äusserst leicht verwitterndes Hydrat, wahrscheinlich $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$ und ist leicht in Alkohol, schwer in Aether, in kaltem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform löslich. Das basische Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, das neutrale Salz, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl$, dicke, durchsichtige, sehr leicht in Wasser lösliche Prismen, das Platindoppelsatz, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Chromat, $(C_{12}H_8N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Dijodmethylat, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2CH_3J + H_2O$, durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl erhalten, bildet rothbraune Tafeln, das Monojodmethylat, $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J + H_2O$, citronengelbe Nadeln. — Setzt man Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats der Base, so entsteht ein gelber, sehr unbeständiger Niederschlag, $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_4$, der beim Liegen unter Bromabgabe braunroth wird und sich in das Dibromadditionsprodukt, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2Br$, umwandelt, beim Erwärmen mit wenig Alkohol sich unter Bromabgabe erst löst, bald aber lange, gelbe Nadeln der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2$, abscheiden lässt. Beim längeren Kochen mit Alkohol entsteht lediglich bromwasserstoffsäures Salz. — Auch mit Jodjodkalium giebt das Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins einen röthlichbraunen Niederschlag, der das Dijodid zu sein scheint, und beim wiederholten Kochen mit Ammoniak und Abkühlenlassen charakteristische Farbenreaktionen liefert.

Bei der Oxydation des Pseudophenanthrolins mit Kaliumpermanganat entsteht ausschliesslich eine Säure, $C_{12}H_8N_2O_4$, Metadipyridyldicarbonsäure genannt, welche aus der vom Braunstein filtrirten Lösung nach Neutralisation mit Kupferacetat gefällt und aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Sie krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol, kaum in Aether und Chloroform löslich und schmilzt bei 213° unter Kohlensäureentwicklung. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelorange gelb gefärbt. Eisenchlorid fällt gelblich weisse Flocken. Das Ammoniumsalz giebt mit den meisten Schwermetallsalzen Niederschläge. Das neutrale Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2O_4K_2 + 5H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser lösliche Tafeln, die erst bei 370° wasserfrei werden. Das saure Salz, $C_{12}H_7N_2O_4K + 2H_2O$ bildet dünne, sehr leicht in Wasser lösliche Prismen, die bei 150° wasserfrei werden. Das Kalksalz, $C_{12}H_8N_2O_4Ca + 5H_2O$, bildet schwer lösliche, bei 360° wasserfrei werdende Nadeln. Das Silbersalz, $C_{12}H_8N_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht auf Zusatz nicht genügender Mengen Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes als krystallinischer Niederschlag. Ueberschüssiges Silbernitrat giebt als Niederschlag eine Verbindung des Neutralsalzes mit Silbernitrat. Das Kupfersalz, $C_{12}H_8N_2O_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$, ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$, bildet monosymmetrische, wasserhelle, leicht in Wasser lösliche Prismen. Das Platinsalz, $[(C_{12}H_8N_2O_4)HCl]_2PtCl_4 + 8H_2O$, orangegelbe, in kaltem Wasser kaum lösliche Blättchen, die in heissem Wasser unter Zersetzung sich leicht lösen. Bei der trockenen Destillation sowohl der freien Säure wie ihres Kalksalzes entsteht unter Kohlensäureabspaltung Metadipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, welches ein gelbliches, beim Stehen bräunlich werdendes, dickes Oel ist, bei $291-292^\circ$ (Bar. 736 mm) siedet, in Wasser unter starker Erwärmung in allen Verhältnissen, ebenso in Alkohol, schwer in Aether sich löst, beim Erwärmen eigenthümlich riecht, bei -15° fast glasig erstarrt, aber beim langen Stehen über Pottasche in grossen, an der Luft sofort zerfliessenden Tafeln krystallisirt und die Dichte bei $0^\circ = 1.1757$, bei $20^\circ = 1.1635$, bei $50^\circ = 1.1493$ besitzt. Das Chlorhydrat bildet lange, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Salzsäure lösliche Prismen; das Pikrat, $C_{10}H_8N_2(C_6H_5N_3O_7)_2$, ist ein sehr schwer in Alkohol lösliches, bei 232° schmelzendes Krystallpulver, das Platindoppelsalz, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ein feinpulveriger, orangegelber Niederschlag. Bei der Oxydation des Metadipyridyls mit Kaliumpermanganat, die am besten in saurer Lösung geschieht, entsteht Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$. Durch Reduktion mittelst Zinn und concentrirter Salz-

säure wird das Metadipyridyl zu einer dem Nicotin isomeren Base, $C_{10}H_{14}N_2$, reducirt, Nicotidin genannt, welche bei $287-289^\circ$ siedet, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich ist, stark alkalisch reagirt, intensiv narkotisch riecht, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen scheint und mit Pikrinsäure eine ölige, bald erstarrende und dann bei $202-203^\circ$ schmelzende Fällung liefert. Das Chlorhydrat krystallisirt schwierig. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist ein orangerother Niederschlag. Die Base ist stark giftig.

Die Verfasser geben dem Pseudophenanthrolin und seinen Derivaten folgende Constitutionsformeln:



Untersuchungen über das Cinchonamin von Arnaud (*Compt. rend.* 97, 174). Vor zwei Jahren hat Verfasser in einer Chinarinde ein neues Chinaalkaloïd, das Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$, aufgefunden (vergl. diese Berichte XIV, 2693). Die Rinde, welche das Cinchonamin liefert, stammt von der *Remijia purdiana*, während die Rinde der *Remijia pedunculata* (*Cuprea*) kein Cinchonamin, sondern lediglich Chinin enthält. Die Base wird am besten in der Weise gewonnen, dass man die feingepulverte Rinde mit schwefelsaurem Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung kochend heiss mit Kalkmilch füllt, den auf Thonplatten getrockneten Niederschlag mit kochendem Aether auszieht und der ätherischen Lösung die Base durch verdünnte Salzsäure entzieht. Die beim Eindampfen der sauren Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus kochendem angesäuertem Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt. — Das Cinchonamin besitzt auch in kleinen Dosen stark giftige Wirkung. Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen gut, sind namentlich bei Gegenwart überschüssiger Säure wenig in Wasser löslich, krystallisiren aber leichter aus heissem Alkohol. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl$, krystallisirt aus saurer Lösung wasserfrei in glänzenden prismatischen Blättchen, die sehr wenig in saurem Wasser sich lösen und daher zur Trennung des Cinchonamins von den übrigen in der Rinde enthaltenen Basen sich eignen. Aus reinem Wasser krystallisirt es mit $1H_2O$ in dicken abgeplatteten, viel leichter

löslichen Prismen. Das Bromhydrat krystallisirt wasserfrei in feinen, in der Kälte wenig löslichen, glänzenden Nadeln. Das Jodhydrat, durch Doppelzersetzung mittelst Jodkalium zu erhalten, bildet in der Kälte fast unlösliche, glimmerartige, wasserfreie Blättchen. Das Nitrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HNO_3$, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, krystallisirt daraus in grossen, kurzen, harten Prismen. In saurem Wasser ist es vollkommen unlöslich, weshalb es zur Erkennung von Spuren der Base dient. Bei 15° lösen 100 Theile 94 procentiger Alkohol 0.825 g, 100 Theile reines Wasser 0.2 g des Salzes. Das nur aus Alkohol krystallisirt zu erhaltende Sulfat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4$, besitzt, in mit 1 Molekül Schwefelsäure versetztem Wasser das Rotationsvermögen $(\alpha)_D = 43.5^\circ$ für $p = 3$, $t = 15^\circ$. Das Formiat krystallisirt schwierig, das Acetat ist leicht löslich in Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung in zerfliesslichen, nierenförmigen Massen. Das Oxalat ist ein amorphes Harz. Das Tartrat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6$, ist ein krystallinischer Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 1.15 Theile des Salzes. Das Malat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_5 + H_2O$, durch Doppelzersetzung erhalten, bildet glänzende Blättchen, die wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich sind. Das Citrat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_6H_8O_7$, durch Neutralisation dargestellt, scheidet sich beim Erkalten harzig ab, verwandelt sich aber innerhalb 24 Stunden in aus glänzenden Prismen bestehende Warzen. 100 Theile Wasser lösen bei 16° 1.95 Theile des Salzes.

Pinner.

Ueber die vermeintliche Umwandlung von Brucin in Strychnin von Harriot (*Compt. rend.* 97, 267). Auch Hr. Harriot ist es nicht gelungen, die von Sonnenschein (*diese Berichte* VIII, 212) angegebene Umwandlung von Brucin in Strychnin zu bewerkstelligen. Er glaubt, dass das von Sonnenschein verwendete Brucin strychninhaltig gewesen sei, da man selbst beträchtliche Mengen von Strychnin im Brucin nicht mit den gewöhnlichen Reagentien nachweisen kann.

Pinner.

Ueber das Menthylchlorid von G. Arth (*Compt. rend.* 97, 323). Verfasser hat das von Oppenheim durch Erhitzen von Menthol mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren gewonnenen Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ einer erneuten Untersuchung unterzogen, weil er dasselbe als gar nicht in normaler Reaktion entstanden betrachtete. Da nämlich Menthol sehr leicht unter Wasserabspaltung in Menthen $C_{10}H_{18}$ übergeht, so konnte bei der wasserentziehenden Kraft der Salzsäure das Menthol zuerst in Menthen verwandelt sein und dieses letztere dann mit Salzsäure zu dem Chlorid, zu Menthenchlorhydrat, sich vereinigt haben. Denn nach den Angaben von Oppenheim ist das Menthylchlorid sehr leicht zu Menthen zersetzbar. Verfasser hat daher

Menthen mit Erfolg mit Salzsäuregas zu einem Chlorhydrat zu vereinigen gesucht, ausserdem nach den Angaben von Oppenheim aus Menthol und Salzsäure das Menthylchlorid dargestellt, in letzterem Falle aber eine sehr unreine Substanz erhalten. Jedoch zeigten beide Verbindungen allen Reagentien gegenüber genau gleiches Verhalten, so dass an ihrer Identität kaum gezweifelt werden kann. Das vom Verfasser aus Menthol dargestellte Menthen erwies sich als rechtsdrehend, während frühere Beobachter es nur inaktiv erhalten konnten.

Pinner.

Verhalten der isomeren Bibromcampher gegen Salpetersäure von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 554 bis 568). Beim gelinden Erwärmen von α -Bibromcampher (Schmp. 61°) mit 4 Theilen eines Gemisches gleicher Mengen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure destillirt in stürmischer Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure, Bromwasserstoff, Stickoxyden, Brom und Nitrosylbromür ein Oel über. Nach dem Aufhören der heftigen Reaktion wurde noch so lange destillirt, als Oeltropfen übergingen und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt. Hierbei blieb ein Theil ungelöst, der aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann, aber ein Gemenge verschiedener stickstoff- und bromhaltiger Stoffe zu sein scheint, während im Wasser sich Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 \cdot H_2O$ und Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ lösen, von denen durch Kochen mit Barytwasser die erstere und durch Bleiessig die zweite abgeschieden wurde. Das überdestillirte Oel bestand aus einem Gemenge von Tetrabromkohlenstoff und Bromdinitromethan $CHBr(NO_2)_2$, die durch Umwandlung des letzteren in das Kaliumsalz durch Fällen mit alkoholischer Kalilauge von einander getrennt wurden. Das Kaliumsalz $CKBr(NO_2)_2$ bildet asymmetrische Krystalle. Versucht man aus diesem Salz das Bromdinitromethan in Freiheit zu setzen, so findet partielle Zersetzung unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff und Bromkalium statt. Verfasser führen auf diese Zersetzung auch die Angabe von Losanitsch (*diese Berichte* XV, 471 und XVI, 51), dass durch Säuren aus dem Kaliumsalz des Monobromdinitromethans das Dibromdinitromethan entstehe, zurück.

Bei gleicher Behandlung des β -Bibromcamphers mit Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure lediglich der in rhombischen, bei 130° schmelzenden Krystallen sich ausscheidende Bibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ (vergl. *diese Berichte* XV, 1343). Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig geht der letztere in Amidcampher über.

Pinner.

Ueber Oxycampher aus β -Bibromcampher von J. Kachler und J. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 643—651). Der durch

Einwirkung von Natriumamalgam auf β -Bibromcampher entstehende Oxycampher (vergl. diese Berichte XV, 1348) ist ein gelbliches, terpeninartig riechendes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, das bei 265° (corr., Bar. = 753.5 mm) siedet und bei 20° dieselbe Dichte wie Wasser besitzt. In ätherischer Lösung mit Natrium behandelt liefert der Oxycampher das Natriumsalz $C_{10}H_{15}O_2Na$ als weisse, leicht lösliche Krystallmasse, mit Barytwasser gekocht das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Baryumsalz $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba + 4H_2O$ in kleinen Nadelsternen. Die Einwirkung von Acetylchlorid, rauchender Bromwasserstoffsäure und Phosphorpentachlorid auf den Oxycampher lieferte keine fassbaren Produkte. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 96° entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$. Bei mehrtägigem Kochen des Oxycamphers mit dem Oxydationsgemisch entstehen lediglich Kohlensäure und Essigsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt aus dem Oxycampher Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ und Oxalsäure, verdünntere Salpetersäure liefert mehr Nitrooxycampher, der beim Verdünnen sich abscheidet, und Hydroxycamphoronsäure, die gelöst bleibt und nach dem Verjagen der Salpetersäure durch Ueberführen in das Baryumsalz und Fällen mit Kupferacetat isolirt wird. Der Nitrooxycampher krystallisirt in farblosen, monosymmetrischen Nadeln, schmilzt bei 170° , ist leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich, löst sich in Alkalien unter Abspaltung von salpetriger Säure und wird in eisessigsaurer Lösung zu Amidooxycampher reducirt, dessen Chlorhydrat $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2 \cdot HCl$ in Wasser leicht lösliche und bei 250° unter Zersetzung schmelzende Blätter bildet, und dessen Platindoppelsalz $(C_{10}H_{15}NH_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ ein gelber, krystallinischer Niederschlag ist.

Pinner.

Ueber die trockene Destillation des Colophoniums von A. d. Renard (*Compt. rend.* 97, 111). Verfasser hat durch Eintragen von Colophonium in einen zur Dunkelrothgluth erhitzten Cylinder neben brennbaren, an Wasserstoff reichen Gasen ein theeriges Destillationsprodukt erhalten, aus welchem er Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, kleine Quantitäten von Naphtalin und dann zwei bei 340° bis über 360° siedende, gleich zusammengesetzte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander zu trennende Kohlenwasserstoffe isolirt hat. Der eine der beiden letzteren ist gelb, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich, besitzt grünliche Fluorescenz, kocht oberhalb 360° und scheint durch wiederholtes Umkrystallisiren in den zweiten Kohlenwasserstoff überzugehen. Dieser ist weiss, besitzt violette Fluorescenz, ist weit leichter in Alkohol löslich, schmilzt bei 87° , kocht bei ca. 340° und scheint dabei zum Theil in die erste Modi-

fikation überzugehen. Mit Chromsäure oxydirt liefern beide ein Chinon, welches beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure giebt, die beim Schmelzen mit Kali in einen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff übergeht. Die Kohlenwasserstoffe enthalten ca. 93.2 pCt. Kohlenstoff und 7 pCt. Wasserstoff.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber die Produkte der Bacteriengährung der Albuminoide von Arm. Gautier und A. Étard (*Compt. rend.* 97, 263). In dieser dritten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XV, 1585 und 1767) beschreiben die Verfasser eine Anzahl der bei der Fäulnis von Fleisch verschiedener Thiere entstehenden Stoffe. Sie haben die Fäulnisprodukte bei niedriger Temperatur im Vacuum destillirt. Das Destillat (A) enthält Ammoniumcarbonat, Phenol, Skatol, Trimethylamin und flüchtige, fette Säuren. Der Rückstand wurde mit Aether und dann mit Alkohol erschöpft. Die ätherischen Auszüge (B) enthalten die Ptomaine und eine reichliche Quantität von fetten Säuren, und ausserdem scheiden sich darin weisse, glänzende, leichte Blättchen aus. Die alkoholischen Auszüge (C) enthalten den Rest der fetten Säure und saure und neutrale stickstoffhaltige Körper. Der unlösliche Rückstand wurde bei Luftabschluss mit schwacher Salzsäure gekocht und gab nach der Verdampfung von Alkohol wieder verschiedene Verbindungen (D) ab.

Die ätherische Lösung (B) lässt nach dem Destilliren eine fette Säure in reichlicher Menge auskrystallisiren; die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Rest der Säure ab, während die gelöst bleibenden Basen durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und dann in die Chloroplatinate übergeführt werden. Es scheidet sich sofort ab das Platinsalz des Hydrocollidins, $C_8H_{13}N$, während ein schon bei 100° sich zersetzendes Platinsalz gelöst bleibt. Die weissen, glänzenden Blättchen, welche aus der ätherischen Flüssigkeit sich ausscheiden, sind das Kalksalz einer Amidostearinsäure, $[C_{13}H_{35}(NH_2)O_2]_2Ca$. Die freie Amidostearinsäure ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich, bildet warzenförmige, bei 63° schmelzende Nadeln und geht bei 140° in das Anhydrid, $C_{18}H_{35}NO$, über. Aus Fischfleisch erhält man in der ätherischen Flüssigkeit (B) eine darin suspendirte, aus heissem Alkohol krystallisirende Substanz, $C_8H_{20}N_2O_3$, welche beim Schmelzen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in Caprylsäure, Capronsäure und Essigsäure zerlegt wird.

Die alkoholische Lösung (C) scheidet nach dem Verdampfen auf Zusatz von Mineralsäuren die Fettsäuren ab. Die saure, wässrige Lösung, stark concentrirt und wieder in Alkohol aufgenommen, lässt Leucine und Leucosine hauptsächlich mit 5 und 6 pCt. Kohlenstoff auskrystallisiren. Aus Fischfleisch erhält man als Hauptprodukt eine in Wasser ziemlich lösliche, süsslich schmeckende, in weissen, rhomboidischen Blättchen krystallisirende Substanz, $C_{11}H_{26}N_2O_6$, welche Verfasser als $C_{11}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$ auffassen. Mit Kali geschmolzen giebt dieselbe unter Ammoniakentwicklung Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure, und mit Sand auf 280° erhitzt bei $92-93^\circ$ siedendes Amylamin.

Pinner.

Ueber die sauren Produkte der Baotriengährung der Albuminoide von Arm. Gautier und A. Étard (*Compt. rend.* 97, 325). In dieser zweiten Abhandlung beschreiben die Verfasser die Säuren, welche sie bei der Fäulniss verschiedener Fleischarten isolirt haben. Zunächst scheidet sich aus der im vorhergehenden Referat erwähnten ätherischen Lösung (B) beim Verdampfen in grosser Menge eine krystallisirende Säure aus, welche durch Destillation im Vacuum gereinigt (sie siedet unter 70 mm Druck bei $262-265^\circ$) sich als Palmitinsäure erwies. Sie schmolz bei 73.5° und erstarrte bei 73° . Stearinsäure und Oeilsäure konnten nicht aufgefunden werden. Die Mutterlauge, welche nach Abscheidung der Palmitinsäure erhalten werden, wurden mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Im Destillat wurden grosse Mengen von Buttersäure, beträchtliche Mengen Valeriansäure, Spuren von Ameisensäure und etwas Acrylsäure aufgefunden. Der Rückstand von der Destillation wurde mit Kalk versetzt, der erhaltene Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst, wobei nur eine geringe Menge oxalsaurer Kalk ungelöst blieb, die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt und so Bernsteinsäure isolirt. Die löslichen Kalksalze wurden eingeeengt, die erhaltene Krystallmasse in kaltem Wasser aufgenommen, wobei ein schwer lösliches Salz zurückblieb, das in heissem Wasser gelöst und mit Kupferacetat gefällt wurde. Das erhaltene Kupfersalz besass die Zusammensetzung $C_9H_{13}NO_4 Cu$, die daraus durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure $C_9H_{15}NO_4$. Mit Kali geschmolzen zerfällt letztere in Kohlensäure und eine Base, $C_7H_{15}N$. Die leicht löslichen Kalksalze wurden mit Silbernitrat versetzt und dadurch ein leicht zersetzliches Silbersalz gefällt, crotonsaures Silber. Die Mutterlauge endlich wurde gekocht, mit Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft. Dadurch wurde glycolsaurer Kalk krystallisirt erhalten. Neben der Glycolsäure wurde in einem besonderen Versuch gewöhnliche Milchsäure, aber keine Fleischmilchsäure unter den Fäulnissprodukten gefunden.

Pinner.

Ueber das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente von A. Baginsky (*Arch. f. Physiol.* 1883, 276—277). Baginsky bestätigte das Vorkommen von Labferment in verschiedenen Pflanzen (vergl. Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, Art. Lait); z. B. in *Carica papaya* (Wittmack, *Hannov. land- und forstwirthsch. Vereinsbl.* 1878, No. 33; Wurtz und Bouchut, *diese Berichte* XII, 2265) und fand dasselbe auch in den Feigen. Labferment lässt sich auch aus der Schleimhaut des Dünndarms extrahiren; von Trypsin wird es bald vernichtet. Pepsin aus Magen- oder Dünndarmschleimhaut wird durch Fäulnisbakterien in seiner Wirksamkeit geschädigt. Hort.

Das Piperidin als Anaestheticum und die Beziehung desselben zu seinem Homologen Coniin von Wilhelm Fliess (*Arch. f. Physiol.* 1883, 190—208), vgl. H. Kronecker, l. c. 1882, 111 und *diese Berichte* XIV, 712.)

Ueber die Bildung von Fett und Fettsäuren im Thierkörper von Immanuel Munk (*Arch. f. Physiol.* 1883, 273—275). Ein Hund von 15.81 kg Gewicht, welcher durch Hunger unter Verlust von 32 pCt. seines Anfangsgewichtes fettarm gemacht war, erhielt während 14 Tagen 2850 g Fettsäuren aus Hammeltalg neben 3200 g mageren Fleisches. Das reichlich angesetzte Fettgewebe desselben lieferte fast 1100 g eines festen Fettes, welches bei 40° zu schmelzen begann, bei 45° ganz flüssig war und bei 38° erstarrte (normales Hundefett ist bei 20° schon dickflüssig); es war also aus den eingeführten Fettsäuren ein dem Hammelfett ähnliches Fett gebildet worden; vgl. Hofmann, *Zeitschr. f. Biol.* 8, 153; Munk, *diese Berichte* XIV, 117; Lebedeff, *diese Berichte* XV, 535, 1205. Hort.

Ueber die Verdauung nach der Ausschaltung des Magens von M. Ogata (*Arch. f. Physiol.* 1883, 89—116). Ogata experimentirte theils an Hunden mit fast vollständig exstirpirtem Magen, welche nach Czerny und Kaiser (*Beiträge zur operativen Chirurgie*, Stuttgart 1878, 141) lange Zeit am Leben erhalten werden können, theils an solchen, welchen durch eine Magenfistel die Speisen direkt in den Dünndarm eingeführt wurden. Die Thiere nutzten Eier, rohes Fleisch und gekochte Lederhaut bis zur Bildung von normalem Koth aus. Die Verdauung und die Zersetzung des verdauten Eiweiss (gemessen durch Stickstoffbestimmungen im Urin in Zeiträumen von je zwei Stunden) war nach Ausschaltung des Magens beschleunigt. Gewisse Nahrungsmittel aber, z. B. gekochtes Fleisch, rohe Lederhaut (Bindegewebe) werden ohne Mitwirkung des Magens ungenügend oder gar nicht verdaut. Hort.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure, Nachtrag von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 61). Die von Kolbe (*diese Be-*

richte XV, 2746) erörterte antiseptische Eigenschaft der Kohlensäure wird schon 1791 von Hermbstädt in seinem »Systematischen Grundriss der allgemeinen Experimentalchemie«, pag. 162, erwähnt.

Schotten.

Ueber die Ptomaine oder animalischen Fäulnissalkaloide von A. Casali (*Annali di Chimica* 1883, S. 89—95; 147—159).

Döbner.

Analytische Chemie.

Anwendung des Kupferzinkpaares zur Bestimmung der Nitate im Wasser von Robert Brewer Lee (*The Analyst* VIII, 137). Die Methode von W. Williams (*diese Berichte* XIV, 1014) giebt brauchbare Resultate, wenn die Salpetersäure nur in geringer Menge (10—12 grains in einer Gallone) vorhanden, und die Flüssigkeit mit Oxalsäure leicht angesäuert ist. Die Reduktion ist bei Anwendung von 300—400 ccm Wasser in der Kälte binnen 24 Stunden, bei 60° in 1½—2 Stunden beendet.

Schertel.

Schwefelbestimmung in organischen Substanzen von E. H. Keiser (*Amer. chem. Journ.* 5, 207—208). 10 g Kaliumhydrat werden im Silbertiegel geschmolzen und erkalten gelassen, dann fügt man die Substanz (0.1—0.3 g) hinzu, erhitzt, bis völlige Vermischung eingetreten und darnach auf Zusatz von 1 g Kaliumnitrat die Schmelze vollkommen durchsichtig geworden ist. Den Tiegelinhalt löst man in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und verdünnt mit ⅓—1 L. Wasser. Dadurch scheidet sich Silberchlorid (vom Tiegel herrührend) ab. Erst im Filtrat fällt man die Schwefelsäure.

Gabriel.

Reaktion auf salpetrige Dämpfe, Spuren Salpetersäure, auf Spuren Chlor u. s. w. Dütenprobe von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 389). Etwa 2—4 ccm der zu prüfenden Lösung werden in einen Reagenscylinder gebracht, wenn die Stickstoffsäuren gebunden sind, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und in die Oeffnung des Cylinders eine kleine Düte aus Filtrirpapier eingelegt, deren Spitze mit Jodkaliumlösung oder Zinkjodidstärkelösung befeuchtet worden ist. Beim Erwärmen der Flüssigkeit tritt Bräunung oder Bläuung der Düte auf.

Schertel.

Prüfung des Aetzkalis auf Salpetergehalt auf dem Wege der Dütenprobe. Prüfung auf Ammoniak nach H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 414). Ein erbsengrosses Stück Ferrosulfat wird im Reagenscylinder mit concentrirter Schwefelsäure und deren doppeltem

Volumen Wasser übergossen, zu der heissen Mischung etwa 1 g des festen Kali eingeworfen und die Düte eingesetzt. — Bei der Prüfung auf Ammoniak wird die Düte mit Mercuronitrat befeuchtet.

Schertel.

Notiz über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphate nach Gladding von Millot (*Bull. soc. chim.* 40, 101—104). Nach Gladding soll man zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 100 ccm schwach ammoniakalisches Ammoniumnitrat (Dichte 1.07) auf 1 g Substanz 1 Stunde bei 70—40° wirken lassen; in Frankreich lässt man dagegen 40—50 ccm concentrirtes und stark ammoniakalisches Citrat auf 1 g Substanz 12—15 Stunden reagiren. Verfasser constatirt, dass sich auch nach letzterem Verfahren Bicalciumphosphat, die sauren Eisen- und Aluminiumphosphate $M_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ und die normalen Phosphate $M_2O_3 \cdot P_2O_5$, aber nur äusserst schwer die basischen Phosphate $3M_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot P_2O_5$ lösen. Aus den angestellten Vergleichen wird geschlossen, dass man mit demselben Lösungsmittel bei 15—20° ebenso wie bei gesteigerter Temperatur gleichviel Phosphate löst. Gabriel.

Pemberton's Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure von G. C. Caldwell (*Chem. News* 48, 61). Verfasser hat die von H. Pemberton (*diese Berichte* XV, 2635) angegebene Methode der Titirung der Phosphorsäure mit molybdän-saurem Ammon geprüft und erklärt sich durch die Resultate befriedigt.

Schertel.

Pearce's Arsenikbestimmung von O. J. Frost (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 1883, 392). Die ursprüngliche Arsenbestimmung von F. Reich (siehe Leroy Mc. Cay, *diese Berichte* XVI, 2317) wird dahin abgeändert, dass der Niederschlag von arsensaurem Silber in verdünnter Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung das Silber nach Volhard titirt wird. Aus dem Silbergehalte wird die Arsenmenge berechnet. (In der vorliegenden Mittheilung, welche dem Engineering and Mining Journal entnommen ist, wird nicht nur die unwesentliche Modifikation, sondern fälschlicher Weise auch das originale Verfahren von F. Reich Hrn. Pearce zugeschrieben. Der Referent.)

Schertel.

Volumetrische Bestimmung des Arsens von H. Low (*Chem. News* 48, 85). Diese Abhandlung betrifft ebenfalls das Verfahren von Pearce und polemisiert gegen Leroy Mc. Cay (*diese Berichte* XVI, 2317).

Schertel.

Bestimmung von Zink von A. Lohr (*Chem. Centralbl.* 1883, 459). Das Schwefelzink fällt als gut filtrirbarer fast pulveriger Niederschlag, wenn ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff in die heisse

neutrale oder nur schwach salzsaure Zinklösung eingeleitet wird. Nach einstündigem Einleiten wird etwas Natriumacetat zugegeben und nochmals Schwefelwasserstoff durchströmen gelassen. Der Niederschlag wird mit einer schwachen Schwefelwasserstoff haltenden Chlor-natriumlösung gewaschen, und dann in das basische Zinkcarbonat übergeführt. Das Verfahren soll sich auch zur Trennung kleiner Mengen Kobalt, Nickel und Mangan von grösseren Mengen Zink eignen.

Schertel.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium (Methode von Parkes) von J. J. und C. Beringer (Chem. News 48, 111).

Die Trennung des Galliums geschieht nach Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 66, 142, 295, 321) mittelst Salzsäure, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, wodurch Tellursulfid gefällt wird. Von Kieselsäure wird Gallium durch Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung zur Trockene etc. getrennt. Vom Molybdän scheidet man es entweder dadurch, dass man zuerst durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Molybdän fällt, oder dadurch, dass man durch Zusatz von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat Galliumalaun erzeugt und diesen aus der concentrirten und mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. — Vom Vanadin trennt man es am besten dadurch, dass man zu der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung arsenige Säure und Ammoniumacetat hinzufügt und mit Schwefelwasserstoff das Arsen mit dem Gallium fällt. Das Vanadin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Arsensäure durch schweflige Säure reducirt und aus der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff das Arsen entfernt. — Vom Wolfram trennt man es, indem man die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung heiss abdampft und so die gelbe unlösliche Modifikation der Wolframsäure erzeugt. — Von der Phosphorsäure trennt man das Gallium am besten durch Fällen desselben mit gelbem Blutlaugensalz in stark salzsaure Lösung.

Pinner.

Zwei neue maassanalytische Manganbestimmungsmethoden von W. Hampe (Chemiker-Zeitung 1883, Seite 1103—1110).
I. Kaliumchlorat-Methode. Bei diesem Verfahren wird das Mangan aus salpetersaurer Lösung durch Kaliumbromat oder -chlorat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer sauren Ferroammoniumsulfatlösung von bekanntem Gehalte gelöst und mit Chamäleon zurücktitrirt. — Um das Mangan vollständig als Superoxyd niederzuschlagen, darf die Lösung

nur Nitrate enthalten und muss, besonders bei Anwendung von Kaliumchlorat sehr concentrirt sein. Der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure betrage nur einige Kubikcentimeter; neutrale oder verdünnte saure Lösungen geben mit Chlorat keinen Niederschlag von Superoxyd. Die Menge des Kaliumchlorates oder -bromates soll zweckmässig das 10—20fache Gewicht des vorhandenen Mangans ausmachen. Man giebt die festen Salze in 2 bis 3 Portionen und Zwischenräumen von etwa 10 Minuten zu; nach Eintragen der letzten Portion erhält man die Flüssigkeit mindestens $1\frac{1}{2}$ Stunde lang auf einer der Siedehitze nahen Temperatur. Hierauf verdünnt man reichlich mit heissem Wasser — die Operationen werden am besten in einem langhalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt ausgeführt — filtrirt durch ein Asbestfilter, bringt den ausgewaschenen Niederschlag sammt dem Asbeste in das Kölbchen zurück, wirft etwas Natriumbicarbonat hinein, giebt verdünnte Schwefelsäure und aus einer Bürette eine zur Umsetzung mit dem Superoxyde mehr als hinreichende Menge der Ferroammoniumsulfatlösung hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Kautschukventile und erwärmt auf dem Sandbade. Sobald der braunschwarze Niederschlag verschwunden ist, kühlt man das Kölbchen ab und titirt mit Chamäleon zurück. Zur Untersuchung von Eisen oder Ferromanganen wird 1 g der Probe in 20 ccm Salpetersäure im Kölbchen gelöst. Die Resultate sind laut mitgetheilte Beleganalysen sehr befriedigend. —

II. Manganphosphat-Methode. Zur Ueberführung des Mangans in Oxydphosphat werden 0.25—1 g der Eisenmanganlegirung in bedeckter Porcellanschale in 20 ccm Salpetersäure gelöst, dann etwa 2 g festes Ammoniumnitrat zugefügt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf durch langsam gesteigerte Temperatur die Nitrate zersetzt. (Verfasser benutzt hierbei ein trockenes Wasserbad, welches nun als Luftbad wirkt.) Nachdem noch kurze Zeit über freier Flamme mässig, nicht bis zum Glühen erhitzt worden war, werden zu dem Gemenge der Oxyde 15—40 ccm reine Phosphorsäure vom specifischen Gewichte 1.70 gegeben, die Oxyde mit dem Glasstabe zertheilt und die bedeckte Schale auf dem Luftbade bis etwa 140° erhitzt, wodurch in 6—10 Stunden die Lösung zu prachtvoll violetter Manganphosphat und farblosem Ferrisulfat erfolgt. Steigt die Temperatur erheblich über 140° , so bildet sich in Wasser und Säuren unlösliches metaphosphorsaures Manganoxyd. Sind in der tiefvioletter Masse keine ungelösten schwarzen Körnchen mehr vorhanden, so wird in 300—400 ccm Wasser gelöst und in der Schale mit Ferroammoniumsulfatlösung, die im Liter 10 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält bis zum Verschwinden der Purpurfarbe titirt. — Ein anderes Verfahren, das Mangan in phosphorsaures Manganoxyd umzuwandeln, besteht darin, dass zu der concentrirten mangan-

haltigen Lösung in einer Porcellanschale 10—40 ccm Phosphorsäure gegeben werden und dann zuerst auf dem Wasserbade, sodann auf dem Luftbade bis zum Eintreten der Syrupconsistenz und zum Austreiben der Salzsäure oder Schwefelsäure eingedampft wird. Man rührt nun etwa 1 g zerriebenen Salpeter und, nachdem $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 140° erhitzt worden war, ein gleiches Gewicht in die zähe Masse und erhitzt nun mehrere Stunden lang bis keine salpetrige Säure mehr entweicht und der Geruch nach Salpetersäure unmerklich geworden ist. — Auch das Manganphosphatverfahren giebt sehr genaue Resultate.

Schertel.

Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak als Reagens auf Salpetersäure von Peter T. Austen und J. Chester Chamberlain (*Americ. Chem. Journ.* V, 209).

Schertel.

Analyse des zinnsauren Natriums von Peter T. Austen (*Americ. Chem. Journ.* V, 210). Wird Natriumstannat mit starker Salpetersäure angesäuert, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher durch Kochen alles Zinn als flockiger Niederschlag von Metazinnsäure ausgeschieden wird, der weniger gelatinös ist, als ein durch Schwefelsäure ausgefällter.

Schertel.

Ueber neue charakteristische Reaktionen der Goldsalze von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 97, 105). Setzt man zu einer sehr verdünnten Lösung von Goldchlorid einige Tropfen Arsensäure, einige Tropfen Eisenchlorid, eine geringe Menge Salzsäure und fügt zu der Mischung eine kleine Quantität Zinkpulver oder einen Zinksplitter, so wird die Flüssigkeit rosa- bis purpurfarben. Die Färbung ist noch wahrzunehmen, wenn in je 100 g der Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ mg Gold sich befindet. Ersetzt man die Arsensäure durch Phosphorsäure, so erhält man eine Violett- oder Blaufärbung. Statt des metallischen Zinks kann man besser und bequemer als reducirende Substanz eine Eisenchloridlösung nehmen, die man durch Erwärmen von Eisen mit einer Mischung verdünnter Salzsäure und Arsensäure sich bereitet und die man allmählich, tropfenweise zur Goldlösung (nach Zusatz von Eisenchlorid und Arsensäure) hinzufügt. Die Flüssigkeit bleibt übrigens vollkommen klar. Sie muss schwach sauer sein; ist sie nicht genügend sauer, so scheidet sich allmählich ein flockiger, purpurfarbener Niederschlag ab. Derselbe Niederschlag entsteht auch auf Zusatz verschiedener Salze, namentlich von Ammoniumsalzen. Ist die Flüssigkeit zu sauer, so gelingt die Reaktion ebenfalls nicht, man erhält nur eine Blaufärbung. — Um den hierbei sich vollziehenden chemischen Process aufzuklären hat Verfasser die Menge Reduktionsflüssigkeit (FeCl_2), welche bis zur Hervorbringung des Maximums der Färbung gebraucht wird, bestimmt und gefunden, dass von je einem Au_2O_3 nahezu 20 zur Oxydation des FeCl_2 verbraucht werden; er hat ferner

durch Ammoniumnitrat den Purpurniederschlag erzeugt und darin (ohne den Niederschlag selbst zu wägen) die Menge Gold, Eisen und Arsen bestimmt und schreibt auf Grund seiner (einzigen?) Analyse der Verbindung die Zusammensetzung $\text{Au}_2\text{O} \cdot 19\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{As}_2\text{O}_5$ zu. Er glaubt, dass auch das Cassius' Purpur eine ähnliche Zusammensetzung habe, d. h. eine Goldoxydulverbindung sei.

In einer zweiten Notiz (*Compt. rend.* 97, 169) theilt Verfasser mit, dass die oben erwähnte Rosafärbung auch eintritt, wenn man zu einer verdünnten Goldchloridlösung mit Phosphorwasserstoff gesättigtes Wasser hinzufügt, dass also auch einfache Goldoxydulsalze, wie die Phosphate und Arseniate, diese Färbung besitzen. Ferner giebt Verfasser an, dass man nach obigem Verfahren (mit Fe_2Cl_6 u. s. w.) den Goldgehalt solcher Lösungen, welche in 100 ccm weniger als 1 mg Gold enthalten, auf colorimetrischem Wege bestimmen kann.

Pinner.

Ueber das Wasser des sibirischen Meeres von O. Pettersson. In »Vega expedition II« giebt der Verfasser eine Zusammenstellung der zahlreichen Temperatur- und Salzgehaltbestimmungen des Wassers der nördlichen Meere, welche während Nordenskjöld's Expedition 1878–79 gemacht wurden. Auch vollständige Analysen von Wasser aus verschiedenen Theilen des Meeres und aus verschiedenen Tiefen, sowie von Salzwasser, welches auf dem Eise bei -32° gesammelt wurde, werden mitgetheilt. Ein solches Salzwasser, welches frei von Schneekrystallen war, enthielt in Procenten: 0.2787 K_2O , 8.2247 Na_2O , 1.9168 MgO , 0.4644 CaO , 0.1508 SO_3 und 13.198 $\text{Cl} + \text{Br}$. Es muss auf die inhaltsreiche Abhandlung, welche den Titel »Contributions to the Hydrography of the Siberian Sea« führt, hingewiesen werden.

Hjelt.

Ueber die Zusammensetzung des Asphalts oder Bitumens von Judäa von B. Delachanal (*Compt. rend.* 97, 491). Verfasser hat den zur Vernichtung der Phylloxera vorgeschlagenen als insekten-tödtend bekannten Asphalt vom Todten Meer untersucht und darin 3.02 pCt. Schwefel und nur 0.27 pCt. Asche gefunden. Der Schwefelgehalt unterscheidet diesen Asphalt von allen anderen bekannten Asphaltarten. Bei der trockenen Destillation liefert er neben anderen Produkten in reichlicher Menge Paraffine.

Jawein.

Untersuchung des Meteorites, welcher am 16. Februar 1883 bei Alfanello, im Distrikte Verolanova, in der Provinz Brescia in Italien, gefallen ist von Walther Flight (*Royal Soc.* XXXV, 258). Der Meteorit bestand aus 6.919 pCt. Troilit, 2.108 pCt. Nickel-eisen (mit 71.205 pCt. Ni, 28.795 pCt. Fe), 50.857 pCt. eines durch Salzsäure zersetzbaren olivinartigen und 40.116 pCt. eines durch Salzsäure nicht zersetzbaren, dem Bronzit ähnlichen Mineralen. Das olivin-

artige Mineral ist sehr eisenreich, 51.43 pCt. FeO , und entspricht sehr nahe dem im Meteorite von Ensisheim vorkommenden; der durch Salzsäure nicht angegriffene Theil enthält 8.281 pCt. Chromoxyd, welches vermuthlich in Verbindung mit Eisenoxydul, Thonerde und Magnesia als Chromeisenstein vorhanden ist.

Schertel.

Ueber den Nachweis sehr geringer Mengen von Cyansilber von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 49). Wird das gefällte amorphe Cyansilber auf dem Objektivglase mit einem Tropfen Ammoniak versetzt und gelinde erwärmt, so bildet es mikroskopische Krystallnadeln; Chlorsilber erscheint nach gleicher Behandlung in sehr kleinen Oktaedern. Wird Cyansilber in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst, so scheidet es sich nach dem Erkalten manchmal gelatinös, manchmal in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Ist das Cyansilber durch Kochen mit Salpetersäure und Filtriren der heissen Lösung vom Chlorsilber getrennt, so kann in der beim Erkalten abgeschiedenen Masse durch Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium das Cyan in Schwefelcyan übergeführt und nachgewiesen werden.

Schortel.

Ueber eine angebliche Alkoholreaktion von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die von Davy als Alkoholprobe angegebene Blaufärbung einer Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure geben alle reducirenden Substanzen, die Alkalisulfide, Eisensulfat, Ameisensäure, Zucker u. a.

Schotton.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

La Société anonyme Lorraine industrielle in Nancy. Darstellung von Aetzkali, Aetznatron, kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Natron aus den entsprechenden Chlorkalien. (D. P. 23791 vom 25. August 1882.) Es wird die von Scheele herrührende Reaktion zwischen Bleioxyd und Chloralkali ausgeführt. Die Reaktionsmasse wird mit Alkohol behandelt, das Filtrat zur Wiedergewinnung des Alkohols abdestillirt, der Destillationsrückstand zum Abtreiben der letzten Spuren Alkohol mit wenig Wasser versetzt und vollständig zum Trocknen gedampft. — Oder man behandelt den erhaltenen alkoholischen Auszug mit einem Kohlensäurestrom, wodurch das Kali als neutrales Kaliumcarbonat gefällt wird. Man filtrirt und schickt den Alkohol, wie er abläuft, ohne Rektifikation

oder sonstige Reinigung wieder in den Betrieb zurück. — Etwas umständlicher gestaltet sich die Darstellung von Natriumcarbonat, insofern sich dieses etwas in Alkohol löst. Man hat darum am zweckmässigsten den aus den Filtern kommenden Alkohol noch mit etwas Kalk zu behandeln, wobei in Folge der eintretenden Umsetzung Calciumcarbonat ausfällt und der Alkohol nunmehr Aetznatron in Lösung zurückhält. — Das gebildete Chlorblei wird in heissem Wasser gelöst, das Blei mit Roheisen ausgefällt und wieder in Oxyd übergeführt.

Carl Opl in Hrauschau, Oestr. Schlesien. Fabrikation von Chlorkalk. (D. P. 23587 vom 14. Oktober 1882.) Das Chlorgas wird mittelst positiven oder negativen Druckes durch poröses Kalkhydrat in beliebig hohen Schichten hindurch getrieben, nachdem es vorher dünne Schichten ungelöschten Kalkes behufs seiner Reinigung von Wasserdampf, Salz- und Kohlensäure durchzogen hat. Das Kalkhydrat wird in Kammern mit doppeltem Boden aufgehäuft. Sobald Chlorgas unter dem doppelten Boden auftritt, ist die Absorption vollendet. Während der Absorption wird die Kammer aussen mit Wasser gekühlt.

Hubert Grouven in Leipzig. Darstellung von Strontiumcarbonat aus Coelestin. (D. P. 23719 vom 24. December 1882.) Coelestin, Kalium-Magnesiumsulfat, Steinkohlenmehl (Gaskohle) und etwas Kaliumsulfat (Rückstand des vorhergehenden Processes) werden, fein gepulvert, innigst gemengt und zusammengestampft in gusseisernen Tiegeln circa 2½ Stunde lang bei Luftabschluss in einem mit Generatorgas geheizten Tiegelofen geglüht. Die aus Strontiumoxydhydrat, Schwefelstrontium, Magnesia und einfach Schwefelkalium bestehende resultirende Glühmasse, Sulfuretmasse genannt, wird in Dampfkästen, die zu einer Batterie verbunden sind, mittelst kochenden Wassers ausgelaugt und die Lauge bei Siedehitze mit Kohlensäure behandelt. Das Strontiumcarbonat scheidet sich aus und wird durch Filtriren und Abpressen gewonnen, während das Filtrat eingedampft, geröstet, mit einem Minimum Wasser wieder aufgenommen, eine Potasche von 98 pCt. liefert. Beim Auflösen bleibt etwas Kaliumsulfat ungelöst, welches wieder in den Process zurückgegeben wird.

Georg Egestorff's Salzwerke in Linden. Verfahren zur Ausfällung des Eisens aus den durch Auslaugen zinkhaltiger Kiesabbrände erhaltenen Lösungen. (D. P. 23712 vom 22. Februar 1883.) In die durch Auslaugen zinkhaltiger Kiesabbrände erhaltenen Lösungen wird Luft und zerstaubtes Calcium- oder Baryumcarbonat eingeblasen. Das Eisen scheidet sich rasch aus, und man erhält einerseits zinkfreie Kiesabbrände für den Hochofenprocess, andererseits eisenfreie Zinksalze.

F. Lienau in Uerdingen a./Rh. Unschädlichmachung des in der mit Magnesia neutralisirten, schwefelsaure Thonerde enthaltenen Eisenoxyds durch Ueberführung desselben in Eisenoxydulmagnesiumsulfat. (D. P. 23493 vom 24. August 1882.) Die Reduktion des vorhandenen Eisenoxyds geschieht durch Schwefelwasserstoff, welcher den in Coksthürmen herunterrieselnden eisenoxydhaltigen Laugen entgegenströmt; diese dann stark schwefelwasserstoffhaltigen Laugen werden mit frischer Lauge gemischt, bis Rhodankalium keine rothe Färbung mehr hervorruft. Abgeschiedener Schwefel wird von der Lauge durch Filzhüte getrennt. Beim Eindampfen erhält man eine völlig weisse Waare, welche sich des gebildeten Eisenoxydulmagnesiumsulfates wegen selbst bei längerem Liegen an der Luft nicht gelb färbt.

Peter Spence und Fr. Mudie Spence in Manchester. Fabrikation von Alaun. (Engl. P. 3835 vom 11. August 1882.) Die stark eisenhaltige Thonerdesulfatlösung, die man durch Behandlung von Bauxit mit Schwefelsäure erhält, wird heiss und vor dem Absetzen des Unlöslichen mit 6 pCt. (in Bezug auf das vorhandene Thonerdesulfat) Mangansuperoxyd, das ähnlich wie Weldonschlamm hergestellt wird, versetzt. Bei einer Dichtigkeit der Lösung von 1.25 lässt man abkühlen und absetzen. Das Eisen ist bis auf Spuren gefällt und jede durch organische Verunreinigungen herrührende Farbe zerstört, so dass die abgezogene klare Lösung einen praktisch reinen Alaun liefert.

Lyon Playfair und D. Urquhart in London. Fabrikation von Ammoniak und Reinigung von Schieferölen. (Engl. P. 3977 vom 19. August 1882.) Die bituminösen Schiefer werden vor der trocknen Destillation mit 2 bis 3 pCt. Natronkalk gemischt. Dadurch wird mehr Stickstoff in Form von Ammoniak abgegeben als bisher, und da das Alkali eine beträchtliche Menge Schwefel zurückhält, wird das Oel sehr rein. Für die Destillation von Torf, Steinkohle u. s. w. wird eine viel geringere Menge Natronkalk zugesetzt.

C. Heintzel in Lüneburg. Verfahren zur Darstellung von weissem, giessbaren Cement. (D. P. 23205 vom 17. September 1882.) Zur Herstellung eines Cements, der mit Wasser nicht erhärtet, dagegen mit Wasserglaslösung zu einer festen Masse erstarrt, mischt man reine, eisenfreie Kreide mit möglichst eisenfreiem Quarz, formt aus solcher Mischung Ziegel und brennt dieselben bei Weissgluth. Das gemahlene Produkt wird mit Wasserglaslösung zu dünnflüssigem Brei angerührt und in Formen gegossen.

Siegfried Stein in Bonn. Herstellung poröser Thonwaren aus Thon, dem Naphtalin beigemischt ist. (D. P. 23947

vom 1. December 1882.) Das Naphtalin wird mit Wasser aufgeschlämmt oder auch in geeigneter Weise gelöst und so dem Thone beigemischt. Die geformten Gegenstände werden getrocknet und dann stärker erhitzt, um das Naphtalin durch Ausschmelzen oder Abdestilliren wieder zu gewinnen; hierauf werden sie gebrannt. Die gebrannten Gegenstände zeigen wegen der geschichteten Ablagerung der Naphtalinblättchen eine regelmässige Porosität.

E. Heusser in Dürkheim. Gewinnung von Glas und Wasserglas in Schachtöfen. (D. P. 23950 vom 23. Januar 1883.) Zur Darstellung des Glases wird der aus Natriumsulfat, Calciumsulfat und Kieselsäure bestehende Glassatz gut gemischt und mit in der Wärme flüssigem Steinkohlentheerasphalt zu Briquettes geformt, die an der Luft getrocknet werden. Diese Briquettes werden im Schachtöfen unter Anwendung erhitzter Gebläseluft niedergeschmolzen, wobei der Schwefel als schweflige Säure entweicht. — Das mit Kohlenoxyd gemischte Schwefligsäuregas wird zur Darstellung von Sulfiten durch Kalkhydrat oder Natronhydrat absorbirt. — In gleicher Weise wird aus Natriumsulfat, Kieselsäure und Asphalt im Schachtöfen mit erhitzter Gebläseluft Wasserglas neben schwefliger Säure erhalten.

A. K. Huntington und W. E. Koch in London. Gewinnung edler Metalle aus ihren Erzen. (Engl. P. 3831 vom 11. August 1882.) Die Erze werden in einem mit Gas geheizten Ofen erst der oxydirenden Flamme ausgesetzt, um Schwefel und andere Verunreinigungen abzutreiben. Dann wird die Temperatur etwas erniedrigt und es wird metallisches Blei oder eine leicht reducirbare Bleiverbindung eingeführt, worauf mit reducirender Flamme erhitzt wird. Das Blei nimmt die edlen Metalle auf, die nachher durch Cupellation gewonnen werden.

Bennett und Walker in Birmingham. Giessen von Metallen. (Engl. P. 3958 vom 18. August 1882.) Kupfer und dessen Legirungen sollen in ihren Eigenschaften sehr verbessert werden, wenn dem geschmolzenen Metall eine geringe Menge Natrium zugesetzt wird. Das Natrium wird, in Papier gewickelt, durch eine besondere Vorrichtung in das Metall getaucht, und dann wird der Guss ausgeführt.

Paul Keil in Kattowitz. Entphosphorung des Eisens in der Glühhitze. (D. P. 23244 vom 31. Januar 1883.) Phosphorhaltiges Roheisen wird granulirt und in einem Gefäss aus Eisenblech oder Gusseisen mit kohlensauren Alkalien gemeinschaftlich zur Rothgluth erhitzt.

J. Vanderersch in Brüssel. Verfahren der Vernickelung und Verkobaltirung nach Stärke und Gewicht. (D. P. 23716 vom 12. November 1882.) Um einen stärkeren und reineren Metall-

niederschlag als bisher zu erhalten, werden dem Nickel- resp. Kobaltbade, Benzoes-, Salicyl-, Bor-, Gallus- oder Pyrogallussäure und gleichzeitig eine geringe Menge von Schwefelsäure, schwefliger, Ueberchlor-, Chlor-, Ameisen- oder Salzsäure zugesetzt.

Joh. Heidler und J. Rosser in Rothau in Böhmen. Antimonzusatz beim Verzinken von Eisen. (D. P. 23277 vom 2. December 1882.) Um Eisen- und Stahlblechen eine glatte, silberweiss glänzende Oberfläche zu geben, wird metallisches Antimon zugesetzt. Die nöthige Menge beträgt je nach dem Glanz, den man hervorrufen will, 0.005 bis 1 pCt. vom Gesamtgewicht des Metallbades.

E. Mittler in Zürich und G. Sommer in Augsburg. Lagermetall. (D. P. 23515 vom 4. October 1882.) Dieses Lagermetall besteht aus 1 Theil Blei, 20 Theilen Wismuth, 50 Theilen Zinn, 30 Theilen Borax, 20 Theilen Graphit, 10 Theilen frischen Knochen, 10 Theilen Thonerde, 10 Theilen Elfenbeinstaub, 10 Theilen Zinnoxid, 10 Theilen Bienenwachs und 10 Theilen Wallrath. Die wunderliche Mischung wird geschmolzen.

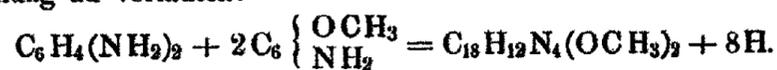
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M. Darstellung von Paranitrobenzylidenchlorid. (D. P. 24152 vom 5. Januar 1883.) Paranitrotoluol wird bei 130 bis 160° mit Chlor behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser, verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das gebildete Paranitrobenzylidenchlorid giebt mit concentrirter Schwefelsäure Paranitrobenzaldehyd.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M. Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe. (D. P. 23784 vom 5. Januar 1883.) Es werden die Nitroleukobasen aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Methylxylidin und Diphenylamin durch Behandlung dieser Basen mit Paranitrobenzylidenchlorid, Paranitrobenzylidenbromid, Paranitrobenzylidendiäacetat oder Paranitrobenzylidenglycoläther, z. B. $C_6H_4NO_2 \cdot CH(NCH_3)_2$ bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ligroin, Benzol, Alkohol u. s. w. im Wasserbade erhalten. Analoge Nitroleukobasen werden aus dem Paranitrobenzylidenanilid, Paranitrobenzylidentoluid, Paranitrobenzylidenxylid durch Erhitzen dieser Verbindungen mit den Salzen der erwähnten Basen bei Gegenwart eines Lösungsmittels erhalten.

J. E. Espenschied in Friedrichsfeld. Verfahren zur Herstellung einer blauen Farbe. (D. P. 23432 vom 5. Februar 1883.) Behandelt man Nitrosodimethylanilin in saurer Lösung mit Chlorschwefel unter Erwärmung oder auch bei gewöhnlicher Temperatur,

so färbt sich die Flüssigkeit unter Schwefelabscheidung braunroth bis gelbroth. Sie enthält jetzt eine geschwefelte Verbindung, welcher durch Behandeln mit reducirenden Agentien (Zinkstaub, Eisenfeile u. s. w.) unter Entfärbung ein Theil des Schwefels entzogen wird und die, nach Lauth mit Eisenchlorid oxydirt, einen blauen Farbstoff liefert.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Paradiaminen auf die amidirten Aether der Phenole. (D. P. 24229 vom 27. Oktober 1882.) In analoger Weise wie das Safranin durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Monaminen der Benzolreihe (Anilin, Toluidin u. s. w.) entsteht, stellen die Erfinder Farbstoffe durch Combination der Paradiamine mit den amidirten Aethern der Phenole, unter dem Einfluss oxydirender Mittel dar. — Es wird 1 Molekül des Paradiamins mit 2 Molekülen des Amidophenoläthers in wässriger Lösung mit Kaliambichromat oder einem anderen Oxydationsmittel behandelt; der Farbstoff wird ausgesalzen. — Bei Anwendung von Paraphenylendiamin und Anisidin scheint der Process nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Statt der Paradiamine lassen sich deren Substitutionsprodukte, z. B. Dimethylparaphenylendiamin, oder auch solche Körper anwenden, welche durch Reduktion in Paradiamine übergehen, z. B. Nitrosodimethylanilin und Dichlorchinonimid. Bei Verwendung letzterer sind die Oxydationsmittel entbehrlich, da diese Körper selbst oxydirend wirken. Von den amidirten Phenoläthern sind hauptsächlich die Orthokörper (Orthoanisidin, Orthoamidophenetol, Orthoamidobutylphenol u. s. w.) von Wichtigkeit; dieselben können jedoch zur Hälfte durch die entsprechenden Parakörper ersetzt werden. Ebenso lässt sich die Hälfte des Amidophenoläthers durch andere Monamine, z. B. durch Anilin, Toluidin oder Dimethylanilin ersetzen.

Farbstoffe dieser Klasse stellen die Erfinder ebenfalls durch Oxydation eines Gemenges von je 1 Molekül des amidirten Phenoläthers mit 1 Molekül Paradiamidodiphenylamin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right\}\text{NH}$ dar.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos. (D. P. 23785 vom 13. Januar 1883; Zusatz-Patent zu No. 21592 vom 12. August 1882.) Das von Gevekoht¹⁾ beschriebene Orthonitroacetophenon wird ebenso, wie es für das Acetophenon bekannt ist, durch Chlor und Brom in Substitutionsprodukte

¹⁾ Diese Berichte XV, 2084.

verwandelt, welche das Halogen im Methyl enthalten. Durch geeignete Reduktionsmittel werden die so entstehenden Mono- oder Disubstitutionsprodukte in Indigoblau verwandelt.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren, um mit Hilfe von Wasserentziehung organische Verbindungen synthetisch herzustellen unter Anwendung saurer schwefelsaurer Alkalien. (D. P. 23775 vom 27. Juli 1882.) Die bisher als Condensationsmittel benutzten Mittel, Schwefelsäure und Chlorzink, können durch Bisulfate ersetzt werden, wobei manche Reaktionen sich viel glatter vollziehen als bei Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorzink. Eine Reihe von Condensationen lassen sich mit Alkalibisulfat bewerkstelligen, die bei Anwendung von Schwefelsäure überhaupt nicht oder wenigstens nur ungenügend gelingen. Verwendung finden soll Kalium-, Natrium- oder Ammoniumbisulfat zur Darstellung von Condensationsprodukten in folgenden Fällen:

1. zur Condensation von Aldehyden mit sekundären und tertiären Monaminen, und zwar Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Oxybenzaldehyd und Benzaldehydsulfosäure einerseits mit Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Diamylanilin, Diphenylamin und Methyldiphenylamin andererseits;

2. zur Condensation von Aldehyden mit Phenolen unter Anwendung von Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Valeral, Benzaldehyd, dessen Nitro-, Oxyprodukten und Sulfosäuren einerseits und Phenol, α - und β -Naphtol, Kresol, Resorcin, Orcin, Pyrocatechin, Pyrogallol und den Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amylthern der mehratomigen Phenole;

3. zur Condensation von Alkoholen mit Phenolen und zwar Aethyl-, Methyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzylalkohol mit Phenol, Nitrophenol, Kresol, Resorcin, Orcin, Pyrocatechin, Pyrogallol, Salicylsäure und Gallussäure.

Emil Jacobsen in Berlin. — Neuerungen an dem unter No. 19306 geschützten Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen. (D. P. 23967 vom 16. December 1882.) Wendet man bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren statt des Benzotrichlorids das Benzalchlorid, Benzalbromid oder Benzalchlorobromid an, erhitzt also diese Körper mit 2 Molekülen Pyridin oder Chinolinbase und etwas Chlorzink, so entstehen ebenfalls direkt rothe Farbstoffe, welche den früheren sehr ähnlich, jedoch nicht damit identisch sind. Man erhält die Farbstoffe als schwerlösliche Zinkdoppelsalze, die durch Erhitzen mit Chlorsulfosäure oder rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren geben, deren Alkalisalze leicht löslich sind. Diese Farbstoffe entstehen nicht aus reinem Chinolin, wohl aber aus

dem Chinolin des Steinkohlentheers, weil dieses neben Chinolin auch Chinaldin enthält. Auch reines Chinaldin giebt die Farbstoffe nicht. Erhitzt man aber ein Gemenge, am besten von 1 Molekül Chinolin und 1 Molekül Chinaldin mit Benzotrichlorid, so entsteht der violett-rothe, gelb fluorescirende Farbstoff. In analoger Weise verhalten sich die Homologen von Chinolin und Chinaldin.

J. H. Loder in Amsterdam. Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen. (D. P. 23962 vom 25. October 1882.) Der in Gährung zu versetzenden Zuckerlösung werden Orseille, ausserdem Moringersäure, oder Resorein, Trinitroresorein oder Paramononitrophenol, sowie etwas Salpeter und Schwefelsäure oder Weinsäure eventuell auch etwas Eisenoxyd hinzugesetzt. Man erhält nach der Gährung Lösungen, die Seide rosaroth bis violett färben.

Rudolph Bergreen in Roitzsch bei Bitterfeld. Verfahren zur Abscheidung von Nichtzuckerstoffen aus Rübensäften. (D. P. 23603 vom 12. December 1882.) Dem rohen Rübensaft wird vor dessen Scheidung mit Kalk basisches Magnesiumsulfid zugemischt. Nach erfolgter, wenn nöthig bis zum Kochen getriebener Anwärmung wird die Vollendung der Scheidung durch Zusatz einer genügenden Menge von colloidalen Magnesia, Kalk oder Zuckerkalk bewerkstelligt. Die Herstellung des löslichen basischen Magnesiumsulfids geschieht durch Einleiten von schwefliger Säure in aufgeschlämmte Magnesia, die aus löslichen Magnesiumsalzen gefällt ist, bei Temperaturen, welche unter dem Kochpunkte liegen, oder durch Auflösen gefällter Magnesia oder kohlenaurer Magnesia in neutralem oder saurem Magnesiumsulfid.

Wilh. F. Wolff in Walsrode und Max von Förster in Berlin. Verfahren, um Stücke von comprimierter Schiessbaumwolle durch Behandlung mit einem Lösungsmittel derselben mit einem Ueberzuge zu versehen. (D. P. 23808 vom 9. März 1883.) Die betreffenden Stücke comprimierter Schiessbaumwolle taucht man kurze Zeit in ein Lösungsmittel, z. B. Essigäther oder Nitrobenzol; nach dem Herausnehmen überziehen sich dieselben mit einer Haut, welche dieselben hermetisch umschliesst.

Emil Winkelhofer in Neutitschein, Mähren. Verfahren, aus Rohphosphaten einen Kalkgehalt durch Zuckerlösung zu entfernen. (D. P. 23397 vom 25. Januar 1883.) Um den Kalk aus Rohphosphaten zu entfernen, und dieselben dadurch phosphatreicher zu machen, werden dieselben, nachdem das darin eventuell enthaltene Calciumcarbonat durch Breunen in Calciumoxyd verwandelt ist, mit

Zuckerlösung extrahirt. Aus der kalkhaltigen Zuckerlösung wird der Kalk wieder als Calciumcarbonat durch Kohlensäure ausgeschieden und die Zuckerlösung dadurch zu neuen Extraktionen geeignet gemacht.

Poullain und Michaud in Paris. Anwendung von Zinkoxyd oder von Zinkstaub bei der Verseifung der Fette durch Wasser. (D. P. 23213 vom 2. November 1882.) Die Fette werden in einem Autoklaven mit Wasser und $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{150}$ ihres Gewichts Zinkoxyd, das in Form von Zinkweiss oder Zinkstaub angewendet wird, längere Zeit bei höherem Druck erhitzt. Diese Zusätze sollen die Reaktion befördern und eine Entfärbung der Fettsäuren bewirken.

Berichtigung:

Jahrgang XVI, No. 13, S. 1928, Z. 2 v. u. lies: »II« statt »I«.

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



Sitzung vom 22. October 1883.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

A. d. v. Scherpenberg, } Erlangen;
J. Swaving, }
Theobald Klar, stud. chem., Heidelberg;
Franz Gumpert, } Leipzig;
Moritz Körner, }
Franz Engelmann, }
Wilhelm Epstein, } Leipzig;
Gustav Haupt, }
Emil Voges, }
Johannes Riso, }
K. F. Mandelin, Mag. pharm., Dorpat;
Oscar Bocklisch, München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

W. C. Day, Professor, St. Johns College, Annapolis Md.
(durch J. Remsen und H. N. Morse);
H. H. Nicholson, Professor, University of Nebraska, Lincoln
Neb. U. S. A. (durch C. F. Mabery und C. L. Jackson);
Hermann Tesmer, Berlin (durch C. Liebermann und
Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redig. v. M. Nevole. VIII, 1.
- 85. Naturen udgivet af C. Krafft. VII, 7.
- 405. Landolt, H. und R. Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1883.
- 1486. Tistschenko, W. Ueber die Einwirkung der Haloïdwasserstoffsäuren auf Oxymethylen. Sep.-Abdr.
- 1487. Degener, P. Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte. Sep.-Abdr.

1488. Degener, P. Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol. Sep.-Abdr.
1489. Gorboff, A. und A. Kessler. Ueber die Einwirkung von Natrium-isobutylat auf Jodoform. Sep.-Abdr.
1490. Gräff, Franz. Zur Kenntniss der Mononitro-naphtalin-monocarbon-säuren. Habil.-Schrift. Freiburg i. B. 1883.
1491. Michaelis, H. Pneumatisches Densimeter.
1492. —. Tiefsee-Photothermometer. Sep.-Abdr.
1493. Bower, A. S. The Bower-Barff process. Sep.-Abdr.
1494. Mc. Creath, Andrew S. The iron ores of the valley of Virginia. Sep.-Abdr.
1495. Rothwell, Richard P. The treatment of gold-bearing arsenical ores at Deloro, Ontario, Canada. Sep.-Abdr.
1496. Hitchcock, C. H. The geological position of the Philadelphia gneisses. Sep.-Abdr.
1497. Henderson, C. Hanford. The copper deposits on the South Mountain. Sep.-Abdr.
1498. Blake, W. P. Mining and storing ice. Sep.-Abdr.
1499. Raymond, Rossiter W. The divining rod. Sep.-Abdr.
1500. Egleston, T. The method of collecting flue-dust at Ems on the Lahn. Sep.-Abdr.
1501. Dewey, Fred. P. Porosity and specific gravity of coke. Sep.-Abdr.
1502. Hunt, Alfred E. Some notes and tests of an open-hearth steel charge made for boiler plate. Sep.-Abdr.
1503. Boyd, C. R. The ores of Cripple Creek. Virginia. Sep.-Abdr.

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

Mittheilungen.

453. A. Goldberg: Zur titrimetrischen Stickstoffbestimmung in Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Reiner Salpeter liefert bekanntlich nach der Will-Varrentrapp'schen Methode keine Spur Ammoniak. Da aber nach dieser Methode bei Zusatz von Reduktionsmitteln stets ein Theil des Nitratstickstoffes in Ammoniak übergeführt wird, ist wohl zu erwarten, dass es durch besonders geeignete reducirende Zusätze, Mengenverhältnisse u. s. w. gelingen werde, den gesammten Stickstoff als Ammoniak zu erhalten und so die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung auch für Nitrate anwendbar zu machen.

Die diesbezüglichen Versuche haben bisher freilich noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. R. Kissling¹⁾ wies nach, dass bei Zusatz von Natriumacetat keine richtigen Resultate erhalten werden, ebenso wurden bei Zusatz von Weinsäure oder Zucker nie richtige Werthe gewonnen. Die Methode von Ruffle (Substanz mit Kohle und Schwefel gemischt wird mit einem Gemenge von gleichen Theilen feinen Natronkalks und unterschwefligsauren Natriums verbrannt; der Stickstoffgehalt der angewendeten Menge Kohle ist in Abzug zu bringen) ist von Fassbender²⁾ geprüft und als ungenügend befunden worden. J. König und C. Böhmer³⁾ erhielten für chemisch reinen Kalisalpeter mit dem von Grete⁴⁾ empfohlenen Gemische gleicher Theile fein gepulverten Natronkalks und Kaliumxanthogenats bei Anwendung 40—50 cm langer Röhren gleichfalls zu niedrige und nicht einmal unter einander übereinstimmende Zahlen, ganz abgesehen davon, dass die Verbrennung nach Zusatz so bedeutender Mengen Xanthogenat eine recht langwierige und unangenehme Operation ist.

Ueberhaupt erschwert jeder beträchtlichere Zusatz organischer Substanz die Ausführung der Verbrennung, indem selbst bei Anwendung über 50 cm langer Röhren und möglichst vorsichtigem Erhitzen sehr leicht die Gasentwicklung zu stürmisch wird und eine Destillation unverbrannter organischer Substanz schwer zu vermeiden ist.

Aus diesem Grunde schien es mir auch geboten anorganische, nicht sublimirbare Mittel, welche in der Glühhitze mit dem Natriumhydroxyd des Natronkalks Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entwickeln, zur Anwendung zu bringen.

Vermittelst Zinkstaub⁵⁾ erhielt ich in Uebereinstimmung mit Grete keine befriedigenden Resultate. Nachdem ich mich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, dass ein Gemenge von Zinnsulfür mit Natronkalk in der Glühhitze Wasserstoff entwickelt, hoffte ich mit diesem Gemenge nach Analogie der Amidirung organischer Nitroverbindungen zum gewünschten Ziele zu gelangen. Das Zinnsulfür wurde durch Schwefelwasserstoff aus einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür ausgefällt und nach wiederholtem Auswaschen mit viel heissem Wasser im Dampfschranke getrocknet. Beim Glühen von 10 g eines innigen Gemenges gleicher Theile nach obiger Angabe dargestellten Zinnsulfürs und Natronkalks konnten nach Austreiben der Luft ca. 300 ccm

¹⁾ R. Kissling, Chem. Ztg. 6, 711.

²⁾ Fassbender, Repert. f. analyt. Chem. 1882, No. 15.

³⁾ J. König, Repert. f. analyt. Chem. 1883, 3.

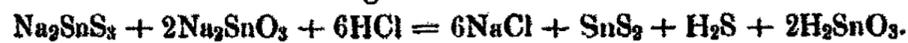
⁴⁾ Grete, diese Berichte XI, 1557.

⁵⁾ Die Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Versuchsstation Münster i. W. begonnen und im chem. Laboratorium der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz fortgesetzt.

Wasserstoff über Bleiacetatlösung, von welcher gleichzeitig eine geringe Menge Schwefelwasserstoff zurückgehalten wurde, aufgefangen werden, und dürfte demnach die Reaktion wesentlich im Sinne der Gleichung:



verlaufen, nach welcher sich bei Anwendung von 5 g Zinnsulfür (resp. 2.7 g Natronhydrat) 0.066 g oder ca. 750 ccm Wasserstoff ergeben würde. Der in Wasser lösliche Theil des Rückstandes im Verbrennungsrohre schied beim Versetzen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein Gemenge von Zinnsulfid und Zinnsäure ab, etwa im Sinne der Gleichung:



Die reducirende Wirkung eines Gemenges gleicher Theile Zinnsulfür und Natronkalk machte sich bei der Verbrennung von Nitraten wohl auch bemerklich, indem bei Anwendung von 1—1.5 g Kalisalpeter und 40—50 cm langem Rohre 11—12.5 pCt. Stickstoff (nach der durch Zurücktitriren bestimmten Menge Ammoniak berechnet) erhalten wurden, während reiner Kalisalpeter 13.86 pCt. Stickstoff verlangt. Noch günstigere, freilich auch noch nicht befriedigend übereinstimmende Resultate erhielt ich, wenn ich dem Gemenge von gleichen Theilen Zinnsulfür und Natronkalk noch 5—10 pCt. gepulverten Schwefel zusetzte. Mit diesem Gemenge, welches für sich allein erhitzt neben Wasserstoff in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff liefert, wurden unter anderen z. B. für Kalisalpeter gefunden 12.81 pCt., 13.53 pCt. Stickstoff, meistens jedoch — und zwar bei ganz normalem Verlauf der Verbrennung — fand ich noch 1—1½ pCt. Stickstoff zu wenig. Chemisch reines salpetersaures Ammon, welches 35.00 pCt. Stickstoff verlangt, ergab mit demselben Gemenge 33.7 pCt. und 33.9 pCt. Stickstoff.

War somit die Erwartung behufs quantitativer Bestimmung den Gesamtstickstoff der Nitrats in Ammoniak überführen zu können nicht bestätigt, so ermunterten die oben angeführten Resultate immerhin zu versuchen, ob sich mit Hilfe jenes Gemisches nicht wenigstens in organischen Nitro- und Azoverbindungen ¹⁾, die mit Natronkalk

¹⁾ Beim Verbrennen in einem 40—50 cm langen Rohr mit Natronkalk allein

	Gefunden		Berechnet
Nitrophenol . . .	9.42	9.54 N	10.07 N pCt.
Dinitrobenzol . .	10.69	12.8 N	16.67 N »
Pikrinsäure . . .	9.39	9.75 N	18.35 N »
Azobenzol . . .	9.47	9.93 N	15.38 N »
Azophenetol . .	9.66	— N	10.35 N »

allein verbrannt schon einen beträchtlichen Theil des Stickstoffs als Ammoniak liefern, der gesammte Stickstoff als Ammoniak erhalten liesse, um auch in diesen Körperklassen mit einer wenigstens für technische Zwecke genügenden Genauigkeit den Stickstoff titrimetrisch bestimmen zu können.

Der Erfolg war, soweit die Untersuchung bis jetzt ausgeführt werden konnte, in der That der gewünschte und gestatte ich mir eine Anzahl Beleganalysen beizufügen.

I. Nitroverbindungen.

Mischungsverhältniss des Gemenges¹⁾: 100 Theile Natronkalk, 100 Theile Zinnsulfür, 20 Theile Schwefel.

Die Verbrennungen wurden, sobald nicht anders bemerkt, in einem 40–50 cm langen Verbrennungsrohre von mittlerem Kaliber ausgeführt. Die Röhren wurden so beschickt, dass sich hinten eine circa 5 cm lange Schicht grober Natronkalk befindet, dann folgt eine 15 bis 20 cm lange Schicht des Gemenges, in welchem mittelst Mischungsdraht die fein gepulverte Substanz möglichst gleichmässig vertheilt wird, darauf eine 5–10 cm lange Schicht des Gemenges und vorn wieder grober Natronkalk. Das gebildete Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge²⁾ zurücktitrirt. Es ist darauf zu achten, dass vorn eine 15–20 cm lange Schicht Natronkalk bereits glüht, bevor unter der Substanz angewärmt wird; unter dem Bajonett ist von Anfang an zu erhitzen, um eine Destillation organischer Substanz nach hinten zu vermeiden. Die Verbrennung kann in einer Stunde beendet sein. Zum Schluss wurde stets noch ca. 1 L Luft durch Rohr und Vorlage gesaugt. Vor dem Titriren wurde schwach erwärmt, um etwa gelösten Schwefelwasserstoff zu verjagen. Für kohlenstoffreiche Mononitroverbindungen genügen bereits 30–40 cm lange Verbrennungsrohren.

¹⁾ Ebenso günstig erwies sich in mehreren Fällen das Verhältniss 120 Theile Natronkalk, 80 Theile Zinnsulfür und 10 Theile Schwefel. Der Natronkalk darf, weil er sonst beim Glühen mit Zinnsulfür zu leicht mit demselben zusammenschmilzt und das Rohr verstopft, nicht zu natronreich sein und muss vor Gebrauch frisch ausgeglüht werden, auch das Zinnsulfür muss möglichst trocken sein.

²⁾ Die Titrierschwefelsäure enthielt pro Cubikcentimeter 0.025755 g SO₃.
 20 ccm Titrierschwefelsäure entsprachen 72.8 ccm Barytlauge,
 10 ccm » » 36.5 ccm »
 5 ccm » » 18.3 ccm »
 1 ccm Barytlauge entsprachen demnach 0.0024868 g Stickstoff.

Paranitrosalicylsäure			Nitrobenzol ¹⁾		
Schmp. 228° (nach Dumas 8.07 pCt. N)			Sdp. 200–210°, gelbl. gefärbt		
	I.	II.	I.	II.	
Angew.	0.5397 g	0.6248 g	0.6660 g	0.4704 g	
Vorgel.	36.5	36.5 ccm Barytl.	72.8	36.5 ccm Barytl.	
Zurück	19.5	16.7 » »	44.4	15.7 » »	
	17.0	19.8 ccm Barytl.	28.4	20.8 ccm Barytl.	
	Gefunden		Gefunden		
N	7.83	7.88 pCt.	N	10.60	10.99 pCt.
	Berechnet für C ₆ $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$		Berechnet für C ₆ H ₅ NO ₂		
N	7.66 pCt.		N	11.31 pCt.	
Orthonitrophenol, Schmp. 45°.			Paramitrophenol, Schmp. 114°.		
	I.	II.	I.	II.	
Angew.	0.5113 g	0.7218 g	0.2355 g	0.7777 g	
Vorgel.	72.8	72.8 ccm Barytl.	72.8	72.8 ccm Barytl.	
Zurück	52.0	44.2 » »	63.2	41.1 » »	
	20.8	28.6 ccm Barytl.	9.6	31.7 ccm Barytl.	
	Gefunden		Gefunden		
N	10.11	9.9 pCt.	N	10.13	10.14 pCt.
	Ber. für C ₆ H ₄ OHNO ₂		Ber. für C ₆ H ₄ OHNO ₂		
N	10.07 pCt.		N	10.07 pCt.	
Metadinitrobenzol, Schmp. 92.			Pikrinsäure ²⁾ , Schmp. 122°.		
	I.	II.	I.	II.	
Angew.	0.5176 g	0.4801 g	0.2951 g	0.3192 g	
Vorgel.	72.8	72.8 ccm Barytl.	36.5	36.5 ccm Barytl.	
Zurück	38.5	41.2 » »	15.0	13.5 » »	
	34.3	31.6 ccm Barytl.	21.5	23.0 ccm Barytl.	
	Gefunden		Gefunden		
N	16.67	16.37 pCt.	N	18.12	18.32 pCt.

¹⁾ Die in einem offenen Kügelchen abgewogene Substanz hatte bei der Verbrennung, da sich ein Zertrümmern des Kügelchens nicht bewerkstelligen liess, im Innern desselben eine nicht unbedeutliche Menge (vielleicht stickstoffhaltige) Kohle abgesetzt.

²⁾ Für Pikrinsäure konnten stimmende Zahlen nur erhalten werden bei Anwendung von 60 cm langen Röhren für 0.2–0.4 g Substanz, bei möglichst gleichmässiger Vertheilung der Substanz und langsamer mindestens zwei Stunden andauernder Verbrennung. Noch einige unter Einhalten dieser Bedingungen ausgeführte Verbrennungen lieferten 17.92 pCt., 18.02 pCt., 18.11 pCt. N.

Ber. für $C_6H_4(NO_2)_2$
N 16.67 pCt.

Ber. für $C_6H_3OH(NO_2)_2$
N 18.35 pCt.

II. Azoverbindungen.

Die Erwartung, dass bei dieser Körperklasse (als den Amidverbindungen näher stehend) die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk und Zinnsulfür noch leichter als bei den Nitroverbindungen vor sich gehen würde, bestätigte sich zunächst wenigstens bei den einfachen Azoverbindungen nicht. Die sich bei der Ausführung der Operation ergebenden Schwierigkeiten sind aber hauptsächlich durch die leichte Sublimirbarkeit und chemische Indifferenz der Azokörper bedingt und erhält man selbst für den stickstoffreichsten Vertreter dieser Körperklasse, das Azobenzol, mit Hilfe des für Nitroverbindungen angewendeten Gemenges richtige Zahlen, sobald man nur das Rohr nicht unter 60 cm lang nimmt, die Verbrennung so leitet, dass eine Destillation farbloser organischer Substanz¹⁾ entweder ganz vermieden oder auf ein Minimum beschränkt wird und von vorn herein darauf achtet, dass eine mindestens 25 cm lange Schicht Natronkalk bereits genügend erhitzt ist, bevor unter der Substanz angewärmt wird.

Durch mehrmaliges Destilliren und Umkrystallisiren gereinigtes Azobenzol von 66.5° Schmelzpunkt lieferte folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Angew.	0.3282g	0.4820g	0.2965g
Vorgel.	36.5	72.8	36.5 ccm Barytl.
Zurück	16.3	44.0	18.5 » »
	20.2	28.8	18.0 ccm Barytl.

¹⁾ Selbst bei vorsichtigstem Erhitzen ist es oft nicht möglich, die Destillation einer farblosen organischen Substanz vollständig zu vermeiden. Die sich dann allerdings in äusserst geringer Menge in der Vorlage absetzenden, fett glänzenden, an feste aromatische Kohlenwasserstoffe erinnernden weissen Blättchen erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung stickstofffrei.

Sehr gern scheint aber gerade bei Azokörpern die Reduktion blos bis zur Bildung aromatischer Monamine, welche sich bei Anwendung der gewöhnlichen Indicatoren der Titration entziehen, fortzuschreiten, und ist es, um den gesamten Stickstoff als Ammoniak zu erhalten, nöthig, dass vorn bereits eine längere Schicht Natronkalk sich im Glühen befindet, bevor unter der Substanz erwärmt wird, und dass die Verbrennung überhaupt möglichst langsam verlaufe.

Beim Beschicken des Rohres ist auch darauf zu achten, dass an der Glaswandung über dem Luftkanal keine Substanz, welche beim Erhitzen zum Theil unzersetzt destilliren würde, hängen bleibt.

N	Gefunden			Berechnet für $C_6H_5N_2C_6H_5$ 15.38 pCt.
	I.	II.	III.	
	15.31	14.86	15.09	

Beim langsamen Verbrennen von Azobenzol in einem 60 cm langen Rohr mit Natronkalk allein wurden 9.39 pCt. und 9.75 pCt. Stickstoff erhalten.

Viel leichter als beim Azobenzol gelingt die titrimetrische Stickstoffbestimmung bei den kohlenstoffreicheren und weniger leicht sublimirbaren Azophenetolen und dem Orthoazoxyphenetol, und erhielt ich mittelst des reducirenden Gemenges und mit 40—50 cm langen Röhren folgende Zahlen:

Orthoazophenetol, Schmp. 131°.			
Angew.	0.3542 g		0.2695 g
Vorgel.	36.5 ccm Barytl.		36.5 ccm Barytl.
Zur.	21.8 » »		25.4 » »
	14.7 ccm Barytl.		11.1 ccm Barytl.
	Gefunden		Ber. f. $C_6H_4OC_2H_5N$ $C_6H_4OC_2H_5N$
N	10.32	10.24	10.35 pCt.

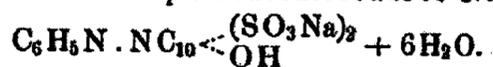
Orthoazoxyphenetol, Schmp. 103°.			
Angew.	0.4726 g	0.3250 g	0.3570 g
Vorgel.	36.5 ccm Barytl.	36.5 ccm Barytl.	36.5 ccm Barytl.
Zur.	18.3 » »	23.8 » »	22.6 » »
	18.2 ccm Barytl.	12.7 ccm Barytl.	13.9 ccm Barytl.
	Gefunden		Ber. f. $C_6H_4OC_2H_5N$ O $C_6H_4OC_2H_5N$ O
N	9.56	9.72	9.69
			9.79 pCt.

Beim Verbrennen in einem 40 cm langen Rohr nach der Will-Varrentrapp'schen Methode wurden gefunden für Orthoazophenetol 8.70 pCt., 9.66 pCt. und in einem Falle bei Anwendung von nur 0.1444 g Substanz 10.16 pCt. Stickstoff, für Orthoazoxyphenetol 8.88 pCt. und 8.80 pCt. Stickstoff.

Da diese letzteren Zahlen aber den von der Formel geforderten schon ziemlich nahe kommen, während für Azobenzol ohne Zusatz von Zinnsulfür nur circa die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak erhalten wurde, liess sich vermuthen, dass für noch höher molekulare und kohlenstoffreichere Azokörper die Will-Varrentrapp'sche Methode wieder richtige Werthe liefern würde und nur für die einfachen Azoverbindungen die Anwendung eines Reduktionsgemisches nöthig sei.

Dies schrittweise weiter zu verfolgen, war mir leider wegen Mangel an Material bisher unmöglich. Durch das liebenswürdige Entgegenkommen meiner Freunde, Herren Dr. L. Limpach in Höchst und Dr. F. Reingruber in Elberfeld, denen ich für gütige Ueberlassung reichlicher Mengen Materials, sowie für freundlichst ertheilte Instruktionen zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin, wurde ich aber wenigstens in den Stand gesetzt, mit den verschiedensten Azofarbstoffen eine Reihe vergleichender Stickstoffbestimmungen auszuführen, und scheint aus den bisherigen Resultaten allerdings hervorzugehen, dass für hochmolekulare gemischte Azoverbindungen ein Zusatz von Zinnsulfür zum Natronkalk keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Stickstoffbestimmung hat, und dass bei Anwendung von 0.2–0.4 g Substanz mit der Will-Varrentrapp'schen Methode Zahlen erhalten werden, die mit den nach der Dumas'schen Methode gewonnenen genügend übereinstimmen. Bei den Tropaeolinen scheint die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak übrigens schwieriger von statten zu gehen, als bei den meist auch kohlenstoffreicheren Chrysoidinen, und erhielt ich bei jenen nur brauchbare Resultate bei Anwendung 50–60 cm langer Röhren und möglichst langsamer Verbrennung, während für letztere 40–50 cm lange Röhren genügen.

1. Benzolazonaphtoldisulfosaures Natrium,



Technisches Produkt, in schönen grossen Krystallen, erhalten zur Analyse lufttrocken und fein gepulvert verwendet.

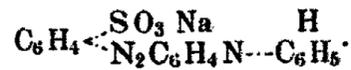
	Gefunden		Berechnet nach obiger Formel	
Na	8.61	(dabei etwas K.)	8.21	pCt.
H ₂ O	19.66	(bei 100° getrocknet)	19.28	» (für 6 H ₂ O).
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.5137	0.2751 g	0.4333	0.3253 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.3 ccm Barytl.
Zur.	9.5	13.5 » »	10.5	12.4 » »
	Gefunden		Gefunden	
N	4.26	4.34 pCt.	N	4.48 4.51 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	1.2065		0.9895 g	
	54.2		45.0 ccm N	
	B = 740.5		B = 740.5 mm	
	T = 28.6		T = 28.6°	
	Gefunden			
N	4.78	4.83 pCt.		

2. β -Naphtholazobenzolmonosulfosaures Natrium,

Technisches Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet nach obiger Formel	
Na	6.99	6.83	6.58 pCt.	
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.2694	0.2153 g	0.3190 g	Nach Dumas verbrannt 1.4320 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3 ccm Barytl.	96.6 ccm N
Zur.	10.8	12.3 » »	9.3 » »	B = 741.5 mm
	7.5	6.0 ccm Barytl.	9.0 ccm Barytl.	T = 26°
	Gefunden		Gefunden	
N	6.93	6.93 pCt.	7.02 pCt.	Gefunden 7.30 pCt.

3. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium,

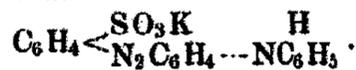


Technisches Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.3149	0.3297 g	0.2303	0.2401 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.3 ccm Barytl.
Zur.	4.6	4.0 » »	8.3	7.7 » »
	13.7	14.3 ccm Barytl.	10.0	10.6 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	10.81	10.79 pCt.	N	10.78 10.88 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.6077		0.5362 g	
	61.8		55.2 ccm N	
	T = 25		T = 26.6°	
	B = 741		B = 742.5°	
	Gefunden			
N	11.04	11.11 pCt.		

¹⁾ Trotz vorsichtigstem Erhitzen war hierbei das Auftreten eines geringen, in der Vorlage zu weissen Schüppchen erstarrenden Destillats kaum zu vermeiden; brauchbare Zahlen wurden nur erhalten bei Anwendung von 60 cm langen Röhren und sehr vorsichtig geleiteter Verbrennung.

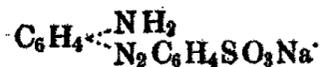
4. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Kalium,



Technisches Produkt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel	
K	10.41	10.75	9.98 pCt.	
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.3004	0.2668 g	0.3012	0.2963 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.2 ccm Barytl.
Zur.	6.3	7.6 » »	6.1	6.3 » »
	12.0	10.7 ccm Barytl.	12.2	12.0 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	9.97	9.97 pCt.	N	10.07 10.07 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.5696 g		0.4100 g	
	55.1		38.9 ccm N	
	B = 740		B = 740 mm	
	T = 28		T = 28°	
	Gefunden			
N	10.32	10.15 pCt.		

5. Amidoazobenzolsulfosaures Natrium,



Technisches Produkt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel	
Na	8.02		7.7 pCt.	
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.2563	0.2604 g	0.5032	0.2732 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	36.5	18.3 ccm Barytl.
Zur.	4.9	4.9 » »	10.0	4.0 » »
	13.4	13.4 ccm Barytl.	26.5	14.3 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	13.00	12.79 pCt.	N	13.10 13.02 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.6009 g		0.3871 g	
	74.9		48.2 ccm N	
	T = 28		T = 29°	
	B = 740		B = 737.5 mm	
	Gefunden			
N	13.32	13.18 pCt.		

III. Diazoverbindungen.

Noch ziemlich stabile Diazoverbindungen, wie z. B. Diazosalicylsäure und Paradiazobenzolsulfonsäure (aus Sulfanilinsäure dargestellt), lieferten bei der Verbrennung mit dem Reduktionsgemische entweder kein oder nur geringe, einige Zehntelprocent nicht übersteigende Mengen Ammoniak. Die Diazoverbindungen verhalten sich also auch in dieser Beziehung vollkommen verschieden von den Azoverbindungen und dürfte zugleich damit bewiesen sein, dass der nach der Verpuffung der Diazokörper bleibende voluminöse Rückstand stickstofffrei ist.

Chemnitz, chemisches Laboratorium der höheren Gewerbeschule.

454. C. B e n d e r: Dichteregelmässigkeiten normaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. August.)

Eine grössere Untersuchung solcher Salzlösungen, welche in einem Liter bei 15° C. eine ganze Anzahl von Grammmolekülen enthalten, führte mich zu einem allgemeinen Gesetz, nach welchem die Dichte einer Salzlösung berechnet werden kann, wenn ihre Molekülzahl gegeben ist, d. h. wenn ihre Concentration ausgedrückt wird durch die Anzahl von Grammmolekülen des wasserfreien Salzes, welche in 1 L der Lösung bei 15° C. resp. 18° C. enthalten sind. Diese Berechnung setzt voraus, dass die Atome der Elemente oder auch gewisse Atomgruppen mit constanten, sogenannten Modularwerthen in Lösung gehen, welche für diese speciell gelten und von der Natur des zweiten Atomes oder der zweiten Atomgruppe unabhängig sind, mit welchem erstere Atome (Atomgruppen) zu einem Salze vereinigt erscheinen.

Für mässig concentrirte Lösungen und zwar für solche, welche neben 1 L Wasser 1 Aequivalent eines wasserfreien Salzes enthalten, hat C. A. Valson¹⁾ bereits solche Modulareigenschaften der Dichte und auch des Brechungsexponenten²⁾ nachgewiesen.

Diese Modulareigenschaften der Dichte finden sich bei den concentrirten Lösungen wieder und treten daselbst in einem allgemeineren (approximativen) Gesetze auf, für welches das C. A. Valson'sche nur ein specieller Fall ist.

Bezeichnet man mit μ die Molekülzahl einer beliebigen Salzlösung, mit $d_{\mu(\sigma)}$ die Dichte einer Salmiaklösung, welcher die gleiche Molekül-

¹⁾ Compt. rend. 77, 806.

²⁾ Compt. rend. 76, 224.

zahl μ zukommt, mit m_b den Modul des Metall-, mit m_s denjenigen des Säureradikals, so ist das allgemeine approximative Gesetz der Dichte d_μ der Salzlösungen dargestellt durch:

$$d_\mu = d_{\mu(\sigma)} + \mu(m_b + m_s) \dots 1),$$

wobei sich sämtliche Grössen auf beiden Seiten nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen, von welcher ihr Zahlenwerth abhängig ist. Die aus den Modularwerthen berechneten Dichten gelten theils für die Temperatur von 15° C., theils für 18° C., Wasser von 4° C. = 1 gesetzt.

Für $\mu = 1$ geht vorstehender Ausdruck in den einfacheren

$$d = d_{(\sigma)} + (m_b + m_s) \dots 2)$$

über, durch welchen das ebenfalls approximative Gesetz von C. A. Vals on defnirt ist.

Als Moleküle sind stets diejenigen relativen Mengen anzusehen, welche bei der galvanischen Zersetzung elektrolytisch abgeschieden werden, da bei dieser Wahl die physikalischen Beziehungen der Lösungen einfacher hervortreten.

Die Anwendbarkeit der Formel 1) will ich an zwei Beispielen zeigen.

Es soll die Dichte einer Kupfernitratlösung bei 15° C. bestimmt werden, deren Molekülzahl $\mu = 3$ ist.

Aus der später folgenden Tabelle geht hervor, dass

der Modul des Kupfers ($\frac{1}{2}$ Cu), m_b	= 0.0437
» » » Salpetersäure-Radikals (NO ₃), m_s	= 0.0163
	<u>$(m_b + m_s) \cdot \mu = 0.0600 \cdot 3 = 0.1800$</u>

Die Dichte der Salmiaklösung mit gleicher Molekülzahl $d_{\mu(\sigma)}$	= 1.0451
---	----------

Dichte der Kupfernitratlösung d_μ	= 1.2251 ber.
	<u>1.2250 gef.</u>

1

Es soll die Dichte einer Bromcadmiumlösung bei 18° C. bestimmt werden, deren Molekülzahl $\mu = 2$ ist.

Modul des Cadmiums ($\frac{1}{2}$ Cd), m_b	= 0.0606
» » Broms (Br), m_s	= 0.0370
	<u>$\mu(m_b + m_s) = 0.0976 \cdot 2 = 0.1952$</u>

Dichte der Salmiaklösung mit gleicher Molekülzahl $d_{\mu(\sigma)}$	= 1.0299
---	----------

d'_μ	= 1.2251 ber.
	<u>1.2247 gef.</u>

4

Die hier angeführten Beispiele schliessen sich dem durch 1) ausgedrückten Gesetz vollständig an. Weniger gut passen solche, deren vorhandene Dichteangaben entweder nicht ausreichen die Modularwerthe genau festzustellen oder nicht fehlerfrei sind. Die von verschiedenen Forschern für die nämlichen Lösungen gefundenen specifischen Gewichte weichen oft schon in der 3. Decimale beträchtlich von einander ab und eine gleiche Unsicherheit wird den nach 1) berechneten Werthen selbstverständlich anhaften. Eine eingehende Vergleichung solcher berechneter Werthe mit denjenigen, welche für die Dichte gleich concentrirter Lösungen aus vorhandenen Tabellen ermittelt wurden, zeigt durchweg eine Uebereinstimmung in der 2. Decimale, während die 3. Decimale im Durchschnitt um mehrere Einheiten unsicher ist.

Die nachfolgenden Modularwerthe sind daher auch nur angenäherte Zahlen, welche in dem Maasse eine Korrektion erfahren werden, als zuverlässige Dichtebestimmungen für Lösungen mit den Moleküllzahlen $\mu = 1, 2, 3$ u. s. w. direkt ausgeführt werden.

Module (in $\frac{1}{10000}$ Einheiten).

a) Metalle.		
Chem. Zeichen	Modul bei 15° C.	Modul bei 18° C.
NH ₄	0	0
K	289	296
Na	238	235
Li	78	77
$\frac{1}{2}$ Ba	735	739
$\frac{1}{2}$ Sr	500	522
$\frac{1}{2}$ Ca	—	232
$\frac{1}{2}$ Mg	210	221
$\frac{1}{2}$ Mn	356	—
$\frac{1}{2}$ Zn	410	410
$\frac{1}{2}$ Cd	—	606
$\frac{1}{2}$ Pb	1087	—
$\frac{1}{2}$ Cu	437	413
Ag	—	1069

b) Säureradikale.		
Chem. Zeichen	Modul bei 15° C.	Modul bei 18° C.
Cl	0	0
Br	373	370
J.	—	733
NO ₃	163	160
U ₃ (SO ₄)	206	200
C ₂ H ₃ O ₂	—15	—

Die Tabelle der Module lässt sich selbstverständlich auch verwenden, wenn nur der Procentgehalt einer Lösung angegeben ist, doch muss zu diesem Zweck der Salzgehalt auf die Raumeinheit der Lösung bezogen sein.

Da die Module aus einer grösseren Reihe von Salzlösungen abgeleitet wurden und die sorgfältigst untersuchten Salzlösungen über die Existenz der Modulareigenschaften der Atome und Atomgruppen keinen Zweifel lassen, so bieten die nach 1) berechneten Werthe oft mehr Sicherheit, als viele Dichtebestimmungen, welche ohne besondere Sorgfalt ausgeführt werden.

Vorstehende Notiz bildet den Auszug aus einem grösseren Aufsatz, welcher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

Speyer, im August 1883.

455. Werner Kelbe und Albert Baur: Ueber zwei in der [Harzessenz vorkommende Butyltoluole. ¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

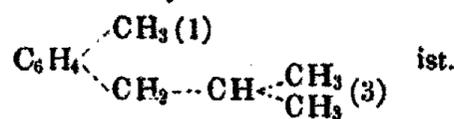
(Eingegangen am 15. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit fand W. Kelbe²⁾ in der Harzessenz einen Kohlenwasserstoff auf, der die Zusammensetzung C₁₁H₁₆ und die Eigenschaften eines Benzolderivates zeigte. Derselbe liess sich zu Isophtalsäure oxydiren, woraus Kelbe schloss, dass er zwei Seitenketten enthalte, welche sich zu einander in der Metastellung befinden. Demnach musste der Kohlenwasserstoff entweder ein Methylbutyl- oder ein Aethylpropylbenzol sein.

¹⁾ Auszug aus Hrn. A. Baur's Inauguraldissertation, Tübingen.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1240.

Eine eingehendere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes, welche ausserdem zur Auffindung eines zweiten Butyltoluols führte, ergab, dass derselbe das *m*-Isobutyltoluol,



m-Isobutyltoluol

wurde erhalten aus dem Bleisalz seiner Sulfosäure durch Digestion mit concentrirter Salzsäure bei 150° C.

Eine farblose, stark Licht brechende, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 186—188° C. siedet.

0.1435 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.4695 g CO₂ und 0.1415 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	89.18	89.19 pCt.
H	10.82	10.95 »

m-Isobutyltoluolsulfosäure, C₆H₃.CH₃.C₄H₉.SO₂OH.

Das *m*-Isobutyltoluol löst sich bei 50° leicht in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure. Durch Neutralisiren mit Bleicarbonat erhält man daraus deren Bleisalz, und aus diesem nach mehrfachem Umkrystallisiren mittelst Schwefelwasserstoff eine Lösung der reinen Sulfosäure. Aus der stark concentrirten Lösung krystallisirt die letztere erst, wenn sie, mit concentrirter Salzsäure versetzt, in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht wird. Sie krystallisirt dann in kleinen Blättchen, die bei 75—76° schmelzen. Sie ist sehr hygroskopisch und wurde deshalb nicht analysirt.

Sie liefert eine Reihe schön krystallisirender Salze.

m-Isobutyltoluolsulfosaures Baryum,
(C₆H₃.CH₃.C₄H₉.SO₂O)₂Ba + H₂O,

erhalten durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der freien Sulfosäure mit Baryumcarbonat.

Kleine, glänzende Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Absoluter Alkohol löst es sehr schwer, von 50procentigem wird es dagegen sehr leicht aufgenommen.

I. 0.477 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1845 g BaSO₄.

II. 0.5 g gaben durch Füllen mit H₂SO₄ 0.192 g BaSO₄.

III. 0.5012 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.192 g BaSO₄.

IV. 0.5 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1925 g BaSO₄.
0.8704 g verloren in 24 Stunden bei 120—150° 0.0253 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ba	22.49	22.7	22.56	22.27	22.62 pCt.
H ₂ O	2.95		2.90 pCt.		

m-Isobutylsulfosaures Blei,
 $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2O)_2Pb + 3H_2O$.

Wurde erhalten wie das Baryumsalz. Grosse, perlmutterglänzende Blätter, die in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind als in kaltem.

I. 1.0 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.407 g PbSO₄.

II. 0.931 g gaben, mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verwandeln des Niederschlages in PbSO₄ 0.392 g PbSO₄.

III. 0.86 g gaben (wie in II. behandelt) 0.36 g PbSO₄.

0.688 g verloren in 24 Stunden bei 100° 0.051 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pb	28.89	28.458	28.678	28.488 pCt.
H ₂ O	7.55		7.41 pCt.	

m-Isobutyltoluolsulfosaures Kalium,
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2OK + H_2O$,

wird erhalten durch Ausfällen der Lösung des Baryum- oder Bleisalzes mit Kaliumcarbonat. Grosse, perlmutterglänzende Blätter. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

0.5485 g verloren bei 100–120° getrocknet 0.033 g H₂O und lieferten, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1685 g K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
K	13.76	13.77 pCt.
H ₂ O	6.34	6.03 »

m-Isobutyltoluolsulfosaures Natrium,
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2ONa + H_2O$.

Wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Glänzende, nadelförmige Krystalle, in Wasser leicht löslich.

0.3325 g verloren bei 100° 0.022 g H₂O und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.089 g Na₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.58	8.66 pCt.
H ₂ O	6.67	6.61 »

m-Isobutyltoluolsulfosaures Kupfer,
 $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2O)_2Cu + 4H_2O$.

Wird erhalten durch Ausfällen einer Lösung des Baryumsalzes mit Kupferoxydsulfat.

Grosse, glänzende, hellblaue Blätter, die in Wasser leicht löslich sind.

0.125 g verloren bei 100—120° 0.015 g H₂O.

Aus dem getrockneten Salz wurden, nachdem es geglüht und der Rückstand in Salpetersäure gelöst war, durch Ausfällen dieser Lösung mit Natronlauge 0.0165 g CuO erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Cu	10.76	10.54 pCt.
H ₂ O	12.22	12.00 "

m-Isobutylsulfamid, C₆H₃.CH₃.C₄H₉.SO₂NH₂.

Dargestellt durch aufeinanderfolgende Behandlung des Baryumsalzes mit Phosphorchlorid und alkoholischem Ammoniak.

Krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 74—75° schmelzen.

I. 0.43 g gaben mit Natronkalk geglüht, so viel Ammoniak, dass 1.9 ccm normale Schwefelsäure davon neutralisirt wurden.

II. Das aus 0.601 g entwickelte Ammoniak sättigte 2.7 ccm normaler Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.18	6.28 pCt.

Das *m*-Isobutyltoluol lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Isophthalsäure, welche an ihrer Zusammensetzung und der Löslichkeit ihres Baryumsalzes erkannt wurde.

p-Butyltoluol, C₆H₄- $\begin{matrix} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{C}_4\text{H}_9 & (4) \end{matrix}$.

Um das *m*-Isocymol aus der Harzessenz zu gewinnen, ist es nicht nöthig, diese erst zu fraktioniren, da man das Cymol leicht mit Hilfe des schwer löslichen Baryumsalzes der entstandenen Cymolsulfosaure isoliren kann¹⁾. Doch ist das in Wasser schwer lösliche rohe Baryum-salz, welches man zunächst erhält, nicht nur cymolsulfosaures Baryum. Dieses Salz erhält man erst rein durch Umkrystallisiren des rohen Produktes aus 50procentigem Alkohol.

Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass das cymolsulfosaure Baryum von wesentlichen Mengen eines in Wasser ebenfalls schwer löslichen Baryumsalzes begleitet wird, welches beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Weingeist, weil es in diesem viel leichter löslich ist, als das cymolsulfosaure Baryum, in den Mutterlaugen gelöst bleibt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 15.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des butyltoluolsulfosauren Baryums.

0.6873 g des mehrfach umkrystallisirten Salzes lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0.261 g BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden
(C ₆ H ₅ .CH ₃ .C ₄ H ₉ .SO ₃) ₂ Ba + H ₂ O		
Ba	22.49	22.32 pCt.

Durch Erhitzen des reinen Baryumsalzes mit Salzsäure wurde der Kohlenwasserstoff abgespalten und in bekannter Weise gereinigt. Er siedet bei 176—178° und ist eine farblose, angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

0.3044 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1.00 g Kohlensäure und 0.30 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	89.18	89.25 pCt.
H	10.82	10.94 »

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert er *p*-Toluylsäure. Daraus geht hervor, dass in ihm eine Methylgruppe vorhanden sein muss, ferner, dass er der Parareihe angehört, und demgemäss nicht das *m*-Isobutyltoluol sein kann. Ueber die Constitution der in dem *p*-Butyltoluol vorhandenen Butylgruppe ist noch nichts bekannt.

Das *p*-Butyltoluol löst sich bei 50° leicht in concentrirter Schwefelsäure. Dabei entsteht fast immer eine Sulfosäure, welche ein bei 113° schmelzendes Sulfamid liefert. Nur einmal erhielten wir aus einem nicht ganz reinen Baryumsalz ein anderes Sulfamid, welches ebenfalls die Zusammensetzung eines Butyltoluolsulfamids zeigte, aber schon bei 56—57° schmolz.

p-Butyltoluolsulfosaures Baryum,
(C₆H₅.CH₃.C₄H₉.SO₃)₂Ba + H₂O.

Krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von heissem 50procentigen Alkohol werden sie leicht gelöst.

- I. 0.5345 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.203 g BaSO₄.
 II. 0.6873 g » » » » 0.261 g »
 III. 0.3285 g » durch Fällung mit Schwefelsäure 0.1251 g »
 0.3825 g verloren bei 150° 0.0105 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	22.49	22.33	22.32	22.38 pCt.
H ₂ O	2.95		2.74 pCt.	

p-Butyltoluolsulfosaures Blei,
 $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3)Pb + 3H_2O$.

Kleine glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

I.	0.755 g	gaben mit Schwefelsäure abgeraucht	0.327 g	PbSO ₄ .
II.	0.5215 g	» » » » »	0.220 g	»
I.	0.5093 g	verloren bei 100—120°	0.0400 g	Wasser.
II.	0.496 g	» » » » »	0.0375 g	»

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	28.89	28.82	28.5 pCt.
H ₂ O	7.55	7.85	7.56 »

p-Butyltoluolsulfosaures Kalium,
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Kleine glänzende Blättchen. In kaltem Wasser leicht löslich.
 0.201 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.0595 g K₂SO₄.
 0.3026 g verloren bei 100—120° 0.028 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
K	13.3	13.23 pCt.
H ₂ O	9.2	9.25 »

p-Butyltoluolsulfosaures Natrium
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3Na + 2H_2O$.

Kleine warzenförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen.
 0.124 g verloren bei 100—120° 0.016 g H₂O, und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.032 g Na₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.04	8.3 pCt.
H ₂ O	12.59	12.9 »

p-Butyltoluolsulfosaures Kupfer.

Hellblaue warzenförmige Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

0.19 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrom geglüht 0.025 g Cu₂S.
 0.2595 verloren bei 100—120° 0.032 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Cu	10.76	10.63 pCt.
H ₂ O	12.22	12.33 »

p-Butyltoluolsulfamid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2NH_2$.

Aus dem Baryumsalz durch Phosphorchlorid und wässriges Ammoniak erhalten. Krystallisiert in grossen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 113° schmelzen, und in heissem Wasser schwer löslich sind.

I. 0.43 g gaben mit Natronkalk geglüht soviel Ammoniak, dass 1.87 ccm normale Schwefelsäure dadurch gesättigt wurden.

II. Das aus 0.3606 g entwickelte Ammoniak sättigte 1.59 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.088	6.17 pCt.

Bei der Darstellung des *p*-Butyltoluolsulfamids aus noch nicht ganz reinem Baryumsalz erhielten wir, wie oben schon erwähnt, aus den Mutterlaugen noch ein zweites Sulfamid, das die gleiche Zusammensetzung als das vorige besass, aber in grossen breiten Nadeln krystallisierte, die bei $56-57^\circ$ schmolzen. Dasselbe rührt augenscheinlich von einer zweiten *p*-Butyltoluolsulfosäure her. Leider reichte unser Vorrath nicht aus, um auf die Sache näher einzugehen.

I. Das aus 0.1745 g entwickelte Ammoniak sättigte 0.75 ccm normale Schwefelsäure.

II. Das aus 0.1577 g entwickelte Ammoniak sättigte 0.70 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{11}H_{15} \cdot SO_2NH_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.02	6.21 pCt.

Das *p*-Butyltoluolsulfamid liefert mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gekocht eine *p*-Tolylsulfaminsäure, welche in Wasser schwer, in Aether und Alkohol fast unlöslich ist, und bei 242° schmilzt.

I. Das aus 0.1065 g Säure entwickelte Ammoniak sättigte 0.5 ccm normale Schwefelsäure.

II. Das aus 0.089 g Säure entwickelte Ammoniak sättigte 0.405 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet f. $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot COOH \cdot SO_2 \cdot NH_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	6.51	6.57	6.37 pCt.

Synthese des *m*-Isobutyltoluols.

Durch vorstehende Untersuchung haben wir nachgewiesen, dass in der Harzessenz zwei von einander verschiedene Butyltoluole vorkommen. Der Grund dieser Verschiedenheit ist zunächst darin zu suchen, dass das eine der Meta- das andere der Parareihe angehört. Ist die Verschiedenheit der beiden Butyltoluole aber nur die Folge der verschiedenartigen Beziehungen der beiden Seitenketten oder ist sie auch gleichzeitig die Folge der Verschiedenartigkeit der beiden Butylgruppen?

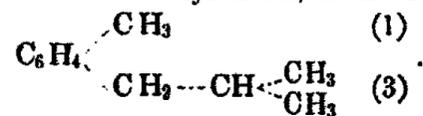
Diese Frage haben wir durch die künstliche Darstellung eines der beiden Kohlenwasserstoffe zu beantworten gesucht.

Nun ist freilich die Existenz von 12 isomeren Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ möglich, wir würden daher, wären wir gezwungen gewesen alle 12 darzustellen, so bald wohl nicht unser Ziel erreicht haben, wenn nicht ein angenehmer Zufall uns diese mühselige Arbeit erspart hätte.

Vor längerer Zeit schon hat Kelbe gezeigt, dass bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid ein Meta-Isopropyltoluol entstehe. Einiges Recht hatten wir daher wohl zu der Vermuthung, es könne bei Anwendung von Isobutylbromid ebenfalls eine Metaverbindung entstehen. Zunächst musste aber untersucht werden, ob sich das Isobutylbromid selbst nicht durch Aluminiumbromid verändere.

Zu dem Zweck wurden 50 g Isobutylbromid mit 5 g Aluminiumbromid längere Zeit gekocht. Es entwickelte sich etwas Bromwasserstoff und die Flüssigkeit färbte sich nach und nach immer dunkler. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung liessen wir erkalten, und wuschen die Flüssigkeit mit Wasser. Als schliesslich die getrocknete Flüssigkeit destillirt wurde, stellte sich heraus, dass ungefähr 80 pCt. des Isobutylbromids unverändert geblieben war, der Rest wird durch das Aluminiumbromid und die Destillation zerstört sein, wenigstens erhielten wir kein isomeres Butylbromid. Das Isobutylbromid erleidet demnach durch Aluminiumbromid keine molekulare Umlagerung, und wir konnten annehmen, dass es sich bei Gegenwart von Toluol ebenso verhalten werde, dass wir mithin im Stande sein würden, auf diese Weise die Isobutylgruppe in das Toluol einzuführen.

Der Versuch hat diese Annahme denn auch völlig bestätigt. Als wir Isobutylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf einander einwirken liessen, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der in jeder Beziehung mit dem zuerst beschriebenen, in der Harzessenz aufgefundenen Butyltoluol identisch ist. Daraus ergiebt sich auch die Constitution dieses Butyltoluols, es ist das *m*-Isobutyltoluol



Ueber das eigenthümliche Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ist schon früher berichtet worden ¹⁾.

Karlsruhe, October 1883.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 619.

456. Oskar Widmann: Ueber die Nitrooxypropylbenzoëssäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Nitrooxypropylbenzoëssäure, $C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ NO_2 \\ C.OH.(CH_3)_2 \end{matrix}$ (1)¹⁾ (3) und die davon hergeleitete

Nitropropenylbenzoëssäure, $C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ NO_2 \\ C_3H_5 \end{matrix}$, nebst einigen ihrer Derivate

beschrieben. Jetzt habe ich die Salze dieser Säuren und ihre Reduktionsprodukte näher studirt und will in dieser und folgender Mittheilung darüber berichten.

Die Salze der Nitrooxypropylbenzoëssäure wurden im allgemeinen durch Kochen eines Gemisches von der freien Säure und dem entsprechenden Carbonat mit Wasser, Filtriren und Concentration der Lösung bis zur Krystallisation dargestellt.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_{10}NO_5 \cdot NH_4 + 2H_2O$, schießt bei der Krystallisation einer stark concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in spröden, glänzenden Nadeln an, die in Wasser äusserst leicht löslich sind. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die beim Stehen im Exsiccator weggehen.

	Berechnet	Gefunden
NH_3 (H_2O freies Salz)	7.02	6.59 pCt.
$2H_2O$	12.95	13.27 »

Das Silbersalz, $2(C_{10}H_{10}NO_5 \cdot Ag) + H_2O$, krystallisirt bei der Wasserbadwärme in Nadeln. Setzt sich aber das Salz bei niedriger Temperatur ab, so krystallisirt es in wohl ausgebildeten Prismen oder rhombischen Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich sind. Es ist gegen die Einwirkung des Lichtes sehr unempfindlich. Das Salz enthält Wasser nach folgenden Analysen, die mit Material ausgeführt sind, das theils durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, theils durch Kochen der freien Säure mit Silbercarbonat bereitet worden war.

	Berechnet für		Gefunden		
	H_2O	$\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.	III.
C	36.14	35.19	35.49	—	— pCt.
H	3.00	3.22	3.40	—	— »
Ag	32.53	31.67	31.50	31.56	31.32 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 2547. Seite 2549 ist ein Druckfehler zu berichtigen. Die Ausbeute von 100 g Nitrocuminol an Oxysäure wird zu 36 g angegeben, soll 76 g sein.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Ca$, krystallisirt bei dem Verdampfen der Lösung im Wasserbade in weissen Nadeln, die auch in warmem Wasser schwer löslich sind. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen verpufft es unter Verbreiten von starkem Indolgeruche.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8.19	7.60 pCt.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in schönen, stark glänzenden, spröden Nadeln, wenn eine Lösung im Exsiccator verdampft wird. Wird die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht, so wird das Salz in glasigem durchsichtigem Zustande abgeschieden. Das Krystallwasser entweicht schon bei $100^\circ C$. vollständig, schon im Exsiccator gehen $2\frac{1}{2}$ Moleküle weg. 1 Theil wasserfreies Salz wird von 11 Theilen Wasser bei $13^\circ C$. gelöst.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.77	19.77 pCt.
$6H_2O$	15.58	15.16 pCt. bei $100^\circ C$.
$2\frac{1}{2}H_2O$	6.49	6.09 pCt. im Exsicc.

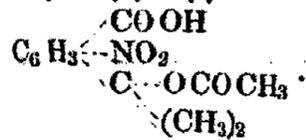
Das Bleisalz, $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Pb + 5H_2O$, setzt sich bei der Abkühlung einer siedenden Lösung in kleinen, kurzen, glänzenden, spröden Prismen ab, die in Wasser äusserst schwer löslich sind. 1 Theil wasserfreies Salz löst sich in 392 Theilen Wasser bei $18^\circ C$. Von dem Krystallwasser, das den Analysen gemäss 5 Moleküle betragen muss, gehen 3 Moleküle schon bei $100^\circ C$. weg, ohne dass der Rückstand bei fortgesetztem Erhitzen bis $160^\circ C$. an Gewicht verliert. Von den 3 Molekülen entweichen $2\frac{1}{2}$ schon beim Aufbewahren im Exsiccator.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	27.78	27.38	27.47 pCt.
$2\frac{1}{2}H_2O$	6.04	5.64	— pCt. im Exsicc.
$3H_2O$	7.25	7.43	7.65 pCt. bei $100^\circ C$.

Das Kupfersalz, $2(C_{10}H_{10}NO_5)_2Cu + 3H_2O$, krystallisirt aus einer Wasserlösung beim Verdampfen im Wasserbade in blaugrünen, prismatischen oder kubischen Krystallen, die sowohl in kaltem als warmem Wasser sehr schwer löslich sind. In Alkohol löst es sich leicht und krystallisirt darans in kleinen, grünen, feinen Nadeln. Es verliert nicht Wasser im Exsiccator. Beim Erhitzen über $125^\circ C$. tritt schon Zersetzung ein. 1 Theil Salz löst sich in 190 Theile Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

	Berechnet	Gefunden
C	44.57	44.45 pCt.
H	4.27	4.25 >
Cu	11.79	11.85 >
$1\frac{1}{2}H_2O$	5.01	4.90 > bei $125^\circ C$.

Nitroacetyloxypropylbenzoësäure,



Diese Säure wird gebildet, wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 100° C. erhitzt wird. Die Lösung wird mehrmals mit Alkohol zur Trockne verdampft, und das rückständige, farblose Oel in einem Gemisch von Aether und ein wenig Alkohol gelöst. Bei freiwilliger Abdampfung setzen sich Krystalle äusserst langsam ab. Auch nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels setzt sich die Krystallisation des abgeschiedenen Oeles fort. Die Krystalle werden ausgespresst und auf dieselbe Weise wiederholt umkrystallisirt bis zu constantem Schmelzpunkte.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Pyramiden und schmilzt bei 131—133° C. Sie besitzt das Vermögen von Ueberschmelzung in überraschendem Grade. Die Acetylgruppe wird schon bei gelinder Erwärmung der Säure mit Barythydrat abgespalten.

	Berechnet	Gefunden
C	53.83	53.52 pCt.
H	4.87	5.01 »

Salze der Nitropropenylbenzoësäure.

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_4 \cdot \text{NH}_4$, scheidet sich als weisse Nadeln ab, wenn eine Lösung der Säure in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation in Ruhe stehen bleibt. Wird die Lösung im Wasserbade vollständig verdampft, so bleibt das Salz als ein Oel übrig. Beim Erhitzen im Wasserbade oder bei 100° C. geht Ammoniak theilweis weg, da bei der Behandlung mit Wasser eine beträchtliche Menge freie Säure als feine, weisse Nadeln ungelöst wird; sogar beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure beginnt Ammoniak zu entweichen. Im Exiccator getrocknet, ist das Salz in Wasser äusserst leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	8.04	7.87 pCt.

Das Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_4 \cdot \text{Ag}$, krystallisirt aus einer heissen Lösung bei schneller Abkühlung in weissen, feinen, federichten Nadeln, sonst in ballenförmigen Aggregaten von weissen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter löslich und enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
C	38.22	38.33 pCt.
H	2.55	2.72 »
Ag	34.39	34.41 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_8NO_4)_2Ca + 2H_2O$, setzt sich bei der Abkühlung einer warmen Wasserlösung in Ballen von feinen, weissen Nadeln ab. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich; bei $16^\circ C$. löst sich 1 Theil in etwa 180 Theilen Wasser. Das Krystallwasser geht bei $140^\circ C$. weg.

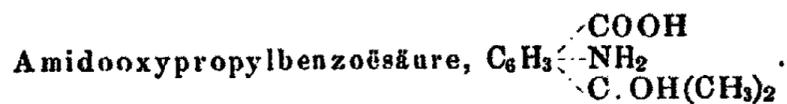
	Berechnet	Gefunden
Ca	8.20	8.19 pCt.
$2H_2O$	7.38	6.87 »

Das Baryumsalz, $2(C_{10}H_8NO_4)_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt aus einer sich abkühlenden, heissen Lösung in kleinen, weissen Nadeln, zu concentrischen Ballen vereinigt. Es ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem; bei $18^\circ C$. lösen circa 235 Theile Wasser 1 Theil wasserfreies Salz. Es verliert kein Wasser im Exsiccator. Wird das Salz im Tiegel, wenn auch sehr vorsichtig erhitzt, so tritt plötzlich Verpuffung ein, so dass eine hohe Flamme über den Deckel hinaus schlägt und Kohle unter einer ausserordentlichen Volumvergrößerung abgeschieden wird.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.38	22.04 pCt.
$7H_2O$	10.29	10.74 »

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_8NO_4)_2Cu + H_2O$, wird erhalten, wenn eine neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat gefällt wird, und zwar als ein blaugrüner Niederschlag. Wird ein Gemenge von Kupfercarbonat und der freien Säure mit Wasser gekocht, so wird freilich ein Salz gebildet und in körnigen Aggregaten abgeschieden; dasselbe kann aber auf diese Weise wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht in reinem Zustande erhalten werden. Ueber $100^\circ C$. erhitzt beginnt das Salz zersetzt zu werden und bei fortgesetzter, sehr vorsichtiger Erhitzung sublimiren lange weisse Nadeln, die nicht in Wasser, leicht aber in Kalilauge löslich sind und bei etwa $150^\circ C$. schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	48.64	48.56 pCt.
H	3.65	3.66 »
H_2O (bei $100^\circ C$.)	3.65	3.92 »



Die Nitrooxypropylbenzoesäure wird nicht von Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung reducirt. Zinn und Salzsäure kann auch

nicht als Reduktionsmittel angewendet werden, weil die Oxypropylgruppe dabei in die ungesättigte Propenylgruppe übergeführt wird. Das Natriumamalgam reducirt freilich, giebt aber, wie in einer früheren Mittheilung erwähnt wurde¹⁾, die Azooxypropylbenzoësäure. Das Ferrosulfat und Barythydrat lieferte auch nicht ein günstiges Resultat; Ammoniak und Ferrosulfat reducirt aber die Säure leicht zu Amidooxypropylbenzoësäure.

5 g Nitrosäure werden in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst und dazu wird eine Lösung von 40 g krystallisiertem Ferrosulfat allmählich zugesetzt. Der Niederschlag nimmt sofort eine rothbraune Farbe an. Die Mischung wird mit Ammoniak übersättigt, im Wasserbade erwärmt und filtrirt, und die so erhaltene, fast farblose Lösung mit Essigsäure versetzt und mit Aether vielmals extrahirt. Da indessen die Amidosäure äusserst schwerlöslich in Aether ist, sich aber leichter bei Gegenwart von freier Essigsäure darin löst, so wird nach jedem dritten Aetherauszug Essigsäure wieder zugesetzt. Jedoch muss man auch in diesem Falle etwa 15 Male mit Aether ausziehen, ohne dass doch die Ausbeute gut wird — höchstens 40 bis 50 pCt. von der theoretischen. Nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt worden ist, lässt man das übrige in offenem Gefäss verdunsten, worauf die Krystalle aus dem rothen, öligen, stark essigsäurehaltigen Rückstand aufgehoben, ausgepresst und mit Aether ausgewaschen werden. Auf diese Weise bekommt man eine reine, weisse krystallisirte Säure.

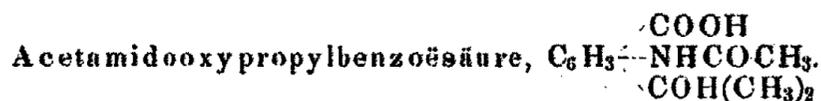
	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	61.54	61.51 pCt.
H ₁₃	13	6.66	6.56 „
N	14	7.18	7.02 „
O ₃	48	24.62	— „
	195	100.00	

Die Amidooxypropylbenzoësäure krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen, glänzenden Prismen, die beim Erhitzen bis auf 270° C. noch nicht schmelzen. Sie ist in Benzol fast unlöslich, in Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. In Wasser ist sie auch ziemlich leicht löslich; wenn eine ammoniakalische, ziemlich verdünnte Lösung sauer gemacht wird, fällt sie nicht aus. Aus der Alkohollösung krystallisirt sie sehr langsam erst bei nahezu vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels in schönen Prismen.

Die Verbindung ist sowohl eine sehr schwache Säure als Base. Wenn eine ammoniakalische Lösung zur Trockne verdampft wird, entweicht ein grosser Theil von dem Ammoniakgehalt des Salzes und wenn eine Lösung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt wird, zieht Aether freie Säure aus. Beim Kochen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2547.

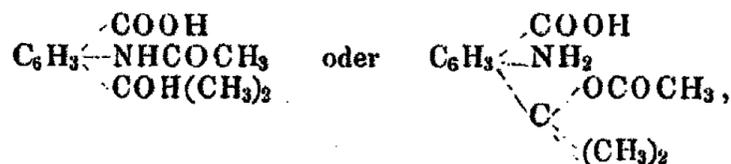
mit Salzsäure wird die Amidopropenylbenzoësäure gebildet. Beim Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid ohne äussere Erwärmung wird die Acetamidooxypropylbenzoësäure, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss davon eine neue Base (siehe folgende Mittheilung) gebildet. Ein Versuch, ein Aethylderivat durch Erhitzen des Körpers mit einem Molekül Jodäthyl im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° C. darzustellen, gab nur ein rothgefärbtes Harz.



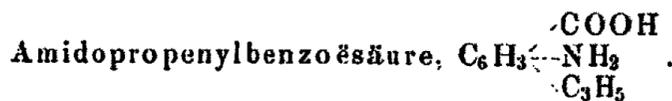
Reine Amidooxypropylbenzoësäure wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (1 Molekül auf 1 Molekül Säure) verrieben. Dabei tritt ohne äussere Erwärmung eine kräftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein, und binnen wenigen Minuten ist das Gemenge zu einem harten, spröden Körper erstarrt. Er löst sich sehr schwer in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als ein krystallinisches, weisses Pulver aus, das bei 280° C. noch nicht geschmolzen ist.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	60.76	60.42 pCt.
H ₁₅	15	6.33	6.39 »
N	14	5.91	6.23 »
O ₄	64	27.00	— »
	237	100.00	

Von dieser Zusammensetzung lassen sich zwei Isomere denken, die beide Derivate der Amidooxypropylbenzoësäure und nach folgenden Formeln constituirt sind:



d. h. die Acetylgruppe kann entweder das Wasserstoffatom der Amidogruppe oder der Hydroxylgruppe ersetzen. Dass der vorliegende Körper ein Acetamidderivat ist, leidet wohl keinen Zweifel, da die Acetylierung äusserst leicht vor sich geht, unter denselben Verhältnissen, wie die Bildung der Acetylamidopropenylbenzoësäure, während die Hydroxylgruppe in der Nitrooxypropylbenzoësäure dagegen nur schwierig acetyliert wird.



Wie die Nitrooxypropylbenzoësäure ist die Nitropropenylbenzoësäure schwer reducierbar. Weder beim Behandeln mit Schwefelammon,

noch mit Zinnchlorür und Salzsäure ist eine Reaktion zu bemerken. Gut gelingt die Reduktion mit Ammoniak und Ferrosulfat.

5 g Nitropropenylbenzoësäure werden in überschüssigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von 42 g Ferrosulfat portionsweise eingegossen. Die Reduktion vollzieht sich sehr rasch im Wasserbade. Nach Abfiltriren des Eisenniederschlags wird mit Essigsäure schwach sauer gemacht und die Lösung 24 bis 36 Stunden der Ruhe überlassen. Beim Zusatze der Essigsäure entsteht eine milchige Trübung, die nach dieser Zeit in mehr als zolllange Nadeln der reinen Amidosäure übergegangen ist. Nach dem Entfernen der Krystalle wird die Lösung mit Aether einige Male ausgezogen und nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein gelbbraunes Oel übrig, das bald beginnt zu krystallisiren und schliesslich vollständig erstarrt. Dieser Theil wird durch Umkrystallisation aus Wasser oder Benzol und Ligroïn gereinigt.

	Berechnet	Gefunden
C	67.80	67.51 pCt.
H	6.21	5.86 »

Bei der Verbrennung im Schiffchen schmilzt zuerst die Substanz sehr leicht, bei stärkerem Erhitzen aber scheidet sich ein fester, gelber Körper ab, der unschmelzbar zu sein scheint.

Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich und schmilzt constant bei 93—94° C. Sie krystallisirt in langen, weissen (nach Auspressen strohgelben), ziemlich dicken, glänzenden Nadeln. Beim Zusatze von Ligroïn zu der Benzollösung werden zuerst Verunreinigungen und dann weisse, blättrige Krystalle abgeschieden. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung allmählich zu einer in der Wärme schmierigen, in der Kälte glasigen braunen Masse.

Dieselbe Amidopropenylbenzoësäure kann auch aus der Amidoxypropylbenzoësäure erhalten werden, wenn diese mit gewöhnlicher oder rauchender Salzsäure gekocht wird. Wenn die Lösung zur Trockne verdampft wird, erhält man eine weisse Krystallmasse, die das Hydrochlorat der ungesättigten Säure ist. In dessen Lösung entsteht beim Zusatze von Natriumhydrat und dann Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion eine Trübung; zieht man dann mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein Oel übrig, das bei der Krystallisation aus kochendem Ligroïn weisse, bei 93—94° C. schmelzende Nadeln von allen Eigenschaften und Reaktionen der Amidopropenylbenzoësäure giebt.

Das Hydrochlorat, $\text{HOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right.$, durch Verdampfen der salzsauren Lösung der Amidopropenylbenzoësäure oder Amidooxypropylbenzoësäure im Wasserbade erhalten, krystallisirt in farblosen, langen, prismatischen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Im Exsiccator getrocknet, enthält es kein Wasser. Eine Analyse, mit Präparat aus Amidooxypropylbenzoësäure ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	56.21	56.07 pCt.
H ₁₂	12	5.62	5.74 »
N	14	6.56	— »
O ₂	32	14.99	— »
Cl	35.5	16.62	16.32 »
	213.5	100.00.	

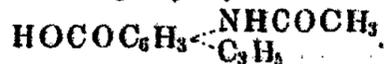
Das Chlorplatinat ist in Wasser leicht löslich. Wird Platinchlorid zu einer selbst concentrirten Lösung des Hydrochlorats zugesetzt, so wird nichts gefällt. Beim weiteren Concentriren krystallisiren hellgelbe Nadeln aus.

Das Acetat, $\text{HOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \cdot \text{HOCOCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right.$, kann auch dargestellt werden. Eine Lösung von Amidooxypropylbenzoësäure in Salzsäure wurde zur Trockne verdampft, durch wiederholte Abdampfungen im Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreit und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Zusatz von Natriumacetat, das eine Trübung bewirkt, wurde mit Aether extrahirt, nach dessen Abdestilliren eine Verbindung in kurzen glänzenden, farblosen, wohl ausgebildeten Prismen neben viel Oel (Amidopropenylbenzoësäure) sich abschied. Die Krystalle, von dem Oele durch Auspressen befreit und mit Aether gewaschen, schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei etwa 160° C. und gehen dabei in einen neuen festen Körper über, der bei sehr hoher Temperatur schmilzt. Dieses Verhalten hängt ohne Zweifel davon ab, dass die Krystalle Krystallwasser enthalten, das bei dieser Temperatur entweicht. Wenn die Krystalle über eine Nacht liegen bleiben, zerfallen sie auch zu einem gelben, schwer schmelzbaren Pulver, das wasserfrei ist. Die Verbindung ist mit der Acetamidooxypropylbenzoësäure isomer.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	Gefunden
C	60.76	61.07 pCt.
H	6.33	6.38 »

Die Amidopropenylbenzoësäure ist somit eine im Gegensatz zu der Amidooxypropylbenzoësäure verhältnissmässig starke Base.

Acetamidopropenylbenzoösäure,



Reine, krystallisirte Amidopropenylbenzoösäure wird mit der berechneten Menge (1 Molekül) Essigsäureanhydrid verrieben. Eine Reaktion tritt ohne äussere Erwärmung unter starker Wärmeentwicklung ein; die Säure löst sich zuerst zum grössten Theil auf, dann aber erstarrt die ganze Masse zu einem weissen, harten Körper. Er wird in verdünntem Alkohol beim Erwärmen gelöst und krystallisirt daraus in weissen, platten, an den Enden gezahnten Nadeln, die bei 210 bis 212° C. langsam schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Verbindung wurde mehrmals umkrystallisirt ohne den Schmelzpunkt zu ändern. Dieser kann jedoch nicht ganz scharf bestimmt werden, weil die Substanz sehr langsam schmilzt und somit die Schmelzpunktsbestimmung von der Geschwindigkeit der Erwärmung des Bades abhängt. Einmal in dem Rohr geschmolzen, schmilzt der Körper später um etwa 5° niedriger.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	144	65.75	66.17 pCt.
H ₁₃	13	5.94	5.94 »
N	14	6.39	6.90 »
O ₃	48	21.92	— »
	219	100.00.	

Wenn die Amidopropenylbenzoösäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gekocht wird, scheint auch das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Acetyl substituirt zu werden, ohne dass die Eigenschaften wesentlich verändert werden. Der Schmelzpunkt steigt nur bis 215—216° C. Die Reaktionen sind auch dieselben wie bei dem Monosubstitut.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	
C	65.75	64.37	64.84 pCt.
H	5.94	5.75	5.91 »

Die Acetamidopropenylbenzoösäure ist in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Abkühlen in langen Nadeln. In verdünnter Schwefelsäure ist sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, beim Kochen löst sie sich darin wie in Wasser und krystallisirt beim Abkühlen unverändert aus. In Chlorwasserstoffsäure ist sie bei gewöhnlicher Temperatur auch unlöslich; beim Kochen löst sie sich schwer und wird dabei zum Theil verseift, zum Theil in ein leicht lösliches Hydrochlorat einer neuen Verbindung übergeführt (siehe folgende Mittheilung).

457. Oskar Widmann: Ueber eine neue Gruppe organischer Basen.

(Eingegangen am 18. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich im vorstehenden Aufsätze mitgetheilt habe, erhält man die Acetamidooxypropylbenzoëssäure, wenn die Amidooxypropylbenzoëssäure mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid ohne äussere Erwärmung behandelt wird. Kocht man aber die Amidosäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid noch einige Minuten, nachdem alles in Lösung gegangen ist, und verjagt dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch wiederholte Abdampfungen mit Alkohol, so erhält man einen ganz anderen Körper als ein röthliches Oel, der aus Alkohol krystallisirt und nach einigen Umkrystallisationen schöne, farblose, bei 218° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Rhomboëder darstellt. Der neue Körper ist, wie die Acetamidopropenylbenzoëssäure, nach der Formel $C_{12}H_{13}NO_3$ zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
C	65.75	65.11 pCt.
H	5.94	5.90 »

Wird er mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst er sich leicht auf und nachdem der Säureüberschuss durch wiederholte Abdampfungen mit Wasser entfernt worden ist, bleibt ein in Wasser äusserst leicht lösliches Hydrochlorat zurück, aus dessen Lösung der Körper unverändert beim Zusatze von Natriumacetat als weisse Nadeln ausfällt. Beim Krystallisiren aus Alkohol werden dieselben schönen, bei 218° schmelzenden, rhombischen Tafeln oder Rhomboëder erhalten. Eine Analyse ergab auch dasselbe Resultat:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	65.75	65.55 pCt.
H_{13}	13	5.94	5.70 »
N	14	6.39	6.66 »
O_3	48	21.92	— »
	219	100.00.	

Dieselbe Verbindung wird auch gebildet, wenn die Acetamidooxypropylbenzoëssäure mit gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure gekocht wird. Sie bleibt in Lösung und wird nach dem Verjagen des Säureüberschusses aus der Lösung des Hydrochlorats durch Natriumacetat gefällt.

Auffallend ist eine dritte Bildungsweise. Derselbe Körper entsteht nämlich auch beim Kochen der isomeren Acetamidopropenylbenzoëssäure mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem sie sich gelöst hat, was sehr langsam vor sich geht, wird im Wasserbade zur Trockne

verdampft und der Rückstand giebt dann, in Wasser gelöst, beim Zusatz von Natriumacetat einen Niederschlag von weissen Nadeln, die nach Umkrystallisation aus Alkohol denselben neuen Körper darstellen. Die Ausbeute ist jedoch gar nicht glatt und wurde die Lösung darum mit Aether extrahirt, der bei der Destillation ein Oel zurücklässt, das zu einer glasigen Masse, nicht aber zu Krystallen erstarrt. Beim Kochen mit Wasser löst sich diese zum Theil unter Abscheiden von einem braunen Harz und die Lösung setzt beim Erkalten und Verdampfen Krystalle von freier Amidopropenylbenzoësäure ab. Beim einfachen Lösen in Salzsäure und Verdampfen der Lösung im Wasserbade wird somit die Acetamidopropenylbenzoësäure zum Theil verseift, zum Theil in den fraglichen Körper umgewandelt — das entstehende Harz rührt wahrscheinlich von secundärer Zersetzung der freien Amidosäure her.

Den Körper, den ich aus Gründen, die ich bald anführen werde, Methylcumazonsäure nennen will, krystallisirt, wie er auch dargestellt sein mag, aus Alkohol in schönen, farblosen, glänzenden, wohl ausgebildeten, kleinen Rhomboëdern oder rhombischen Tafeln, die langsam bei 217—218° C. schmelzen und geschmolzen zu einem Glas erstarren. Er ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser selbst in kochendem unlöslich. In verdünnten Säuren, z. B. sehr verdünnter Schwefelsäure, löst er sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzen auf — bester Unterschied von der Acetylamidopropenylbenzoësäure, mit welcher er leicht verwechselt werden könnte, da die Zusammensetzung dieselbe ist und der Unterschied in den Schmelzpunkten nur 4 bis 5° beträgt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ebenso ohne Färbung leicht auf. Mit oder ohne Kalk erhitzt, giebt er ein theeriges Destillat, das stark nach Indol riecht, ohne jedoch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth zu färben. Beim vorsichtigen Erhitzen im Rohr, z. B. bei der Verbrennung im Schiffchen im Sauerstoffstrom sublimiren weisse Nadeln.

Die Verbindung ist eine tertiäre Base. Wenn eine Lösung von dem Hydrochlorate mit Kaliumnitrit versetzt wird, krystallisirt unter starker Entwicklung von salpetriger Säure unveränderte, freie Methylcumazonsäure in weissen, bei 217° C. schmelzenden Nadeln heraus. Ein Versuch durch Erhitzen im Rohr mit Jodäthyl ein Aethylderivat oder das Jodid einer Ammoniumbase darzustellen, gab nur eine syrupartige Substanz, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Das saure Sulfat der Methylcumazonsäure, $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot H_2O_2SO_2 + H_2O$, wird erhalten, wenn die reine Base in der kleinsten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Syrup-

consistenz im Wasserbade abgedampft wird. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu weissen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und stark saure Reaktion besitzen. Für die Analyse wurde das Salz sorgfältig ausgepresst und im Exsiccator getrocknet. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100–140° C. entweicht. Bei 140° C. beginnt schon Zersetzung einzutreten.

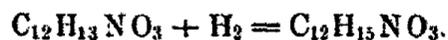
	Berechnet	Gefunden
S	9.55	9.72 pCt.
H ₂ O	5.37	5.79 „

Das Hydrochlorat krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung der Methylcumazonsäure in Salzsäure in weissen, spröden Nadeln, die in Wasser äusserst leicht löslich sind. Das Salz verliert kein Chlorwasserstoff bei wiederholten Abreibungen der Wasserlösungen zur Trockne im Wasserbade.

Das Chloroplatinat, $[C_{12}H_{13}NO_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Wird eine selbst concentrirte Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid versetzt, so entsteht kein Niederschlag, beim Eindampfen der mit Chlorwasserstoffsäure stark versetzten Lösung aber krystallisiren in der Hitze glänzende, wohl ausgebildete, viereckige Tafeln oder kubische Krystalle, beim Erkalten und zufolge dessen schnelleren Krystallisiren glänzende Prismen von dunkelgelber Farbe heraus. Das Salz wurde für die Analyse im Exsiccator getrocknet und enthält kein Wasser.

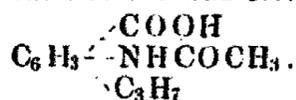
	Berechnet	Gefunden
Pt	22.85	22.89 pCt.

Die Reduktion der Methylcumazonsäure. Wenn die Säure in Natronlauge gelöst wird und dazu Natriumamalgam im Ueberschuss gesetzt wird, tritt Reduktion ein. Die Lösung wird von dem Quecksilber abfiltrirt und mit Essigsäure versetzt. Eine Weile nachher kommt ein krystallinischer Niederschlag heraus, der nach dem Auspressen einen schönen, atlasglänzenden Körper bildet. Nachdem er durch wiederholte Umkrystallisationen gereinigt worden ist, krystallisirt er aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in feinen Nadeln, bei schnellerer Krystallisation als ein weisses Pulver und schmilzt constant bei 246° C. Er ist in Aether und Alkohol sehr schwer löslich. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen über dem Schmelzpunkte sublimirt der Körper in weissen Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{15}NO_3$, und ist er somit nach folgender Gleichung entstanden:



	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	65.16	64.53 pCt.
H ₁₅	15	6.79	6.83 »
N	14	6.33	6.80 »
O ₃	48	21.72	— »
	221	100.00.	

Die Acetamidocuminsäure aus Nitrocuminsäure,



Da diese Procentzahlen die Zusammensetzung der Acetamidocuminsäure angeben, und da diese selbst nicht vorher bekannt ist, habe ich sie zum Vergleich mit dem Reduktionsprodukte der Methylcumazonsäure aus der Nitrocuminsäure dargestellt. Die *m*-Amidocuminsäure ist schon früher von Fileti und Paternò¹⁾ und von Lippmann und Lange²⁾ durch Einwirkung von Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure dargestellt worden. Ich bereitete sie sehr bequem durch die Reduktion der Nitrocuminsäure mit der berechneten Menge krystallisiertem Ferrosulfat und Ammoniak. Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Das beim Abdestilliren des Aethers abgeschiedene Oel wurde dann gleich mit Essigsäureanhydrid erhitzt und nach beendeter Reaction die gebildete Acetamidocuminsäure aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wobei sie in feinen, bei 246° C. schmelzenden Nadeln von vollkommen denselben Eigenschaften wie das Reduktionsprodukt der Methylcumazonsäure sich abscheidet.

	Berechnet	Gefunden
C	65.16	65.09 pCt.
H	6.79	6.82 »
N	6.33	6.47 »

Bei der Reduktion der Methylcumazonsäure mit Natriumamalgam wird somit die Acetamidocuminsäure gebildet.

Versuche, aus der Methylcumazonsäure eine Acetylgruppe abzuspalten. Wie oben erwähnt, wird die Acetamidopropenylbenzoësäure, in welcher doch die Acetylgruppe von einer primären Amidogruppe gebunden ist, schon beim Lösen in Salzsäure und einmaligem Verdampfen zur Trockne im Wasserbade zum Theil in Amidopropenylbenzoësäure und Essigsäure zersetzt. Diesem Verhalten zufolge sollte, wenn eine Acetylgruppe als solche in der Methylcumazonsäure enthalten wäre, auch diese leicht abgespalten werden. Dieses

¹⁾ Jahresbericht 1875, S. 747.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1661.

ist jedoch gar nicht der Fall — die Methylcumazonsäure ist gegen die Einwirkung der Salzsäure oder alkoholischen Kalilauge, wie aus folgenden Versuchen erhellt, auf überraschende Weise beständig.

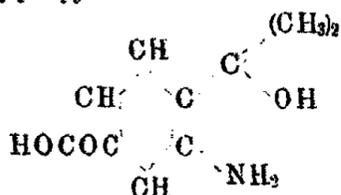
Erster Versuch. Reine Methylcumazonsäure wurde drei Mal mit viel Salzsäure gekocht und die Lösung jedes Mal zur Trockne verdampft. Nach dem letzten Male wurde das Salz in Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt, da der Körper unverändert in reichlicher Menge schön krystallinisch ausfiel.

Zweiter Versuch. Der Körper wurde mit Salzsäure während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht und die Lösung dann bis zur Trockne im Wasserbade eingedampft. Die gelbe Lösung, die man beim Behandeln mit Wasser erhält, wird beim Kochen mit Thierkohle fast entfärbt. Wird sie mit Natriumacetat gefällt, so erhält man anfangs eine schmierige Masse, dann aber, wenn diese schleunigst weggeschafft wird, Krystalle von unveränderter Methylcumazonsäure. Auch nun war die Zersetzung noch eine unbedeutende. Aus der schmierigen Masse konnte kein anderer Körper als der ursprüngliche in krystallinischem Zustande isolirt werden.

Dritter Versuch. Die Methylcumazonsäure wurde mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge etwa eine Viertelstunde gekocht. Nach Verjagen des Alkohols gab die Wasserlösung auch nun beim Essigsäurezusatz unveränderte Methylcumazonsäure in Krystallen und in grosser Menge. Nach der Extraktion der Mutterlauge mit Aether wurde ein Oel erhalten, das beim Erkalten zu einer gelbbraunen, glasigen Masse erstarrte, der gleich, die bei dem Kochen der Amidopropenylbenzoësäure mit Wasser durch Zersetzen gebildet wird. Das Kochen mit alkoholischer Kalilauge bewirkt somit nur langsam und theilweise Zersetzung (und zwar Verharzung), lässt aber den grössten Theil unberührt, wenn es nicht sehr lange fortgesetzt wird; eine einfache und glatte Reaktion tritt nicht ein.

Die Constitution der Methylcumazonsäure.

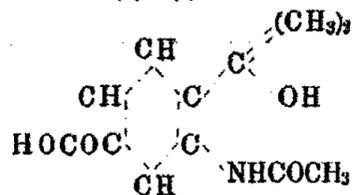
Aus der Amidooxypropylbenzoësäure



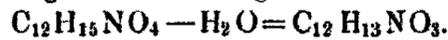
wird die neue Verbindung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Wasser und Aufnahme der Elemente einer Acetylgruppe nach folgender Gleichung gebildet:



oder aus der Acetylamidooxypropylbenzoësäure,

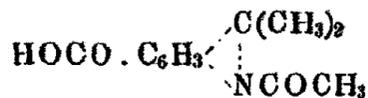


durch Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid unter Verlust von Wasser nach folgender Gleichung:



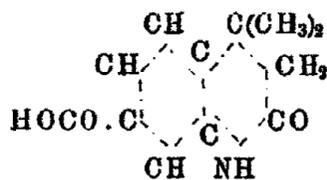
Die Verbindung ist eine Säure; die Carboxylgruppe hat somit keinen Theil an der Reaction genommen und die Wasserabspaltung muss innerhalb der übrigen beiden Seitenketten vor sich gegangen sein.

Die Oxypropylgruppe allein kann nicht ein Molekül Wasser verloren haben, sonst würde nämlich die Acetamidopropenylbenzoësäure entstanden sein, mit welcher der Körper jedoch nur isomer nicht identisch ist. Da noch weniger die Acetamidogruppe allein Wasser verlieren kann, muss die Anhydridbildung auf Kosten der beiden Gruppen vor sich gegangen sein. Hierbei lassen sich mehrere Condensationsvorgänge denken. Am nächsten liegt es anzunehmen, dass die Hydroxylgruppe des Oxypropyls sich mit dem an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom zu Wasser verbunden habe und dass die Verbindung somit nach folgender Constitutionsformel



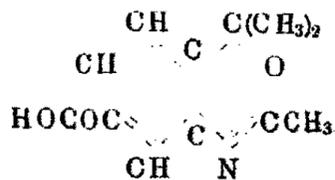
zusammengesetzt sei. Dieses kann jedoch nicht der Fall sein, weil diese Formel nicht dem entschieden basischen Charakter der Verbindung entspricht und auch nicht erklärt, warum die Acetylgruppe so schwer abzuspalten ist.

Nimmt man indessen an, dass die Hydroxylgruppe sich mit einem von den Wasserstoffatomen der Acetylgruppe zu Wasser verbunden hat — eine Reaction, die an und für sich nicht sehr wahrscheinlich ist —, so kommt man indessen nicht zu besserem Resultate. Die Verbindung sollte in dem Falle nach dem Schema

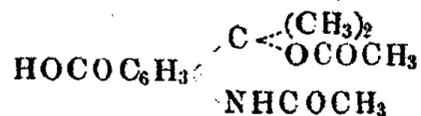


constituirt, eine Dimethylhydrocarbostyrilsäure sein. Gegen diese Auffassung streiten der scharf ausgeprägte basische Charakter der Verbindung, die Bildung der Acetamidocuminsäure bei der Reduktion und die Unmöglichkeit ein Nitrosoderivat zu erhalten.

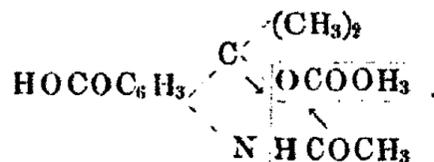
Die Wasserabspaltung muss darum, insofern die Hydroxylgruppe daran Theil genommen hat, was wohl nicht bezweifelt werden kann, in der That doch auf die erstere Weise vor sich gegangen sein; das Zusammenschliessen der Reste, d. h. die Sättigung der frei werdenden Affinitäten aber auf eine andere. Das Kohlenstoffatom des Propylrestes könnte sich mit dem Sauerstoffatome der Acetylgruppe und dann das mit dem Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom der Acetylgruppe sich mit dem Stickstoffatome in doppelter Bindung nach folgendem Schema verbunden haben:



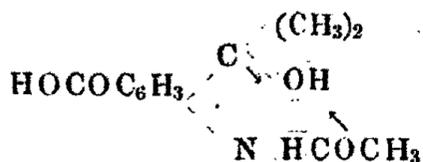
In der That liefert diese Auffassung eine befriedigende Erklärung über alle Reaktionen und Eigenschaften der Methyleumazonsäure. Eine Verbindung von dieser Constitution muss eine wirkliche tertiäre Base sein, enthält keine Acetylgruppe und kann ziemlich ungezwungen bei der Reduktion in Acetamidocuminsäure umgewandelt werden. Die Bildung aus der Amidooxypropylbenzoësäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann auf die Weise erklärt werden, dass sowohl die Hydroxyl- als die Amidogruppe in der Wärme acetyliert werden, dass aber die so gebildete Diacetylverbindung



momentan Essigsäure verliert und in den fraglichen Körper übergeht.

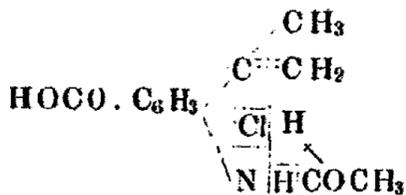


Bei dem Kochen der Acetamidooxypropylbenzoësäure mit Salzsäure wirkt der Chlorwasserstoff wasserentziehend und die Reaktion vollzieht sich auf gleiche Weise.

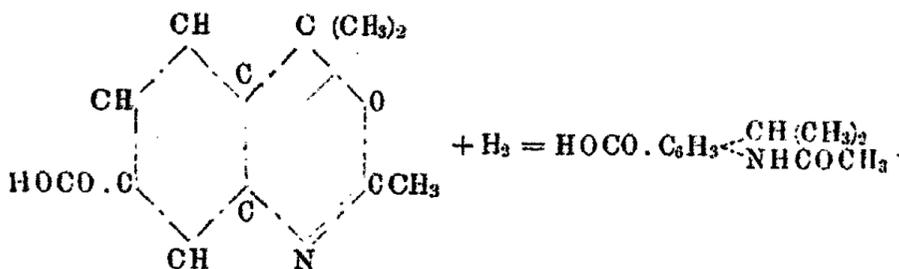


Die Bildungsweise aus Acetamidopropenylbenzoësäure ist schwieriger zu erklären, die Reaktion ist auch nicht glatt. Vielleicht darf

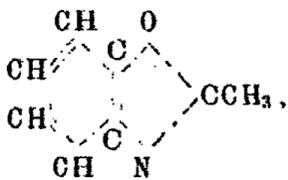
man jedoch annehmen, dass der Chlorwasserstoff zuerst sich zu der ungesättigten Propenylgruppe addirt, um sogleich wieder abgespalten zu werden, doch so, dass das Chloratom beim Austritt aus dem Molekül sich mit dem an das Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom verbindet.



Die Reduktionsprozesse werden leicht so erklärt, dass der sauerstoffhaltige Kern leicht gesprengt wird, zwei Wasserstoffatome aufgenommen und sowohl die Isopropyl- als die Acetylgruppe wieder hergestellt werden.



Eine gute Stütze für diese Auffassung liefert die vollständige Analogie in Reaktionen und Bildungsweise mit den von Ladenburg¹⁾ studirten Condensationsprodukten des Orthoamidophenols mit Säureanhydriden. Z. B. mit Essigsäureanhydrid erhielt Ladenburg eine Verbindung

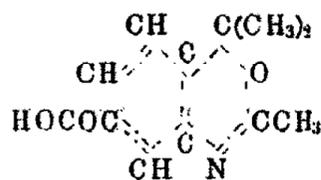


die sich von der sogenannten Methylcumazonsäure rücksichtlich der Zusammensetzung wesentlich nur darin unterscheidet, dass sie einen Kern von 5 statt 6 Glieder enthält. Diese Verschiedenheit in der Constitution veranlasst jedoch auch gewisse Modifikationen in dem chemischen Verhalten, die ein interessantes Licht auf den chemischen Charakter der beiden verschiedenen Kerne im Vergleich mit einander wirft. Aus der Beschreibung Ladenburg's geht hervor, dass seine Verbindung schwieriger als die meinige gebildet und viel leichter zersetzt wird und dass sie eine schwächere Base ist. Auch auf diesen

¹⁾ Diese Berichte IX, 1524.

zugleich Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Kern findet somit der Satz Anwendung, den man mehrmals in den analog zusammengesetzten Pyrrol- und Pyridin-, Indol- und Chinolinreihen bestätigt gefunden hat, dass ein Kern mit 6 Gliedern eine stabilere Gleichgewichtslage als ein Kern von 5 einnimmt, was sich genau durch leichtere Bildung, grössere Beständigkeit und schärfer ausgeprägte chemische Eigenschaften zeigt.

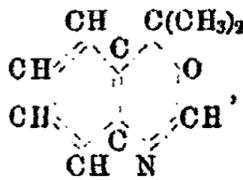
Nach der Analogie mit dem gebräuchlichen Benennen der anderen analogen Condensationsprodukte in der Orthoreihe sollte man die Verbindung



Aethenylamidooxypropylbenzoësäure nennen. Dieses scheint mir jedoch aus mehreren Gründen unangemessen. Theils werden die Namen durch ihre Länge schwer anzuwenden, theils ist »Propenyl«, das in den Namen des nächsten höheren Homologen eingehen würde, schon in der hierher gehörenden Propenylbenzoësäure (Nitro-, Amido-, Acetamidopropenylbenzoësäure) angewendet, um eine anders constituirte Gruppe

($\begin{array}{l} \text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$ statt $\equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$) zu bezeichnen, theils scheint mir

auch diese Benennungsweise ziemlich undeutlich, da die Verbindung in der That keine Amidogruppe, keine Hydroxylgruppe und sogar keine Propylgruppe enthält. Ich schlage darum für die freilich hypothetische, noch nicht bekannte Verbindung

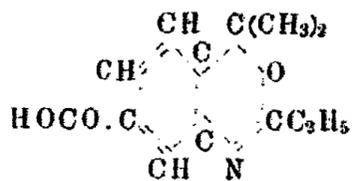


die doch als Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen aufgefasst werden kann, den Namen Cumazon vor, und nenne folglich den fraglichen Körper Methylcumazonsäure, um anzudeuten, dass diese Verbindungen von der Cuminsäure deriviren und sowohl Stickstoff als Sauerstoff enthalten.

Es ist deutlich, dass wenn diese Ansicht über die Constitution der Methylcumazonsäure die richtige ist, auch andere Derivate der Cumazonsäure sich auf analoge Weise darstellen lassen müssen. In der That habe ich auch die Aethyl- und Phenylcumazonsäuren erhalten. Die Versuche aber, die Cumazonsäure selbst durch längeres

Kochen der Amidooxypropylbenzoësäure mit wasserfreier Ameisensäure darzustellen, waren erfolglos. Keine fassbare Substanz konnte dabei erhalten werden.

Die Aethylcumazonsäure,



wird erhalten, wenn man die reine Amidooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Propionsäureanhydrid einige Minuten kocht, und dann den Ueberschuss durch mehrmaliges Abtreiben zur Trockne mit Alkohol im Wasserbade verjagt. Der Rückstand wird dann einige Male aus Alkohol krystallisirt und giebt so die reine Verbindung in schönen, kleinen, glänzenden, wohl ausgebildeten, schiefen Pyramiden, die scharf bei 202° C. schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

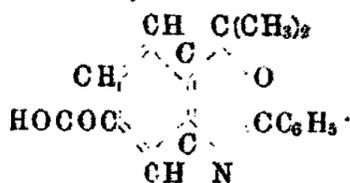
	Berechnet	Gefunden
C	66.95	66.87 pCt.
H	6.44	6.94 »

Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen Nadeln und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus der Lösung schlägt Natriumacetat die Base krystallinisch nieder.

Das saure Sulfat, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_3$, krystallisirt auch in weissen Nadeln und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Die freie Base löst sich in selbst sehr verdünnter Schwefelsäure leicht auf. Wenn man die Lösung stark concentrirt, erstarrt sie beim Erkalten. Das Salz ist nach dem Auspressen und Trocknen im Exsiccator wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
S	9.75	9.67 pCt.

Die Phenylcumazonsäure,



Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid übergossen und das Gemenge im Schwefelsäurebade auf 100—120° C. erhitzt, wo eine lebhaft Chlorwasserstoff-

entwicklung eintrat. Nachdem diese abgeschlossen war, wurde die Reaktionsmasse mit etwas Alkohol gekocht, wobei ein rein weisses Pulver sich abschied, das ungelöste abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann mehrmals mit viel Wasser gekocht.

Wenn man nun die so erhaltene Substanz aus Alkohol krystallisirt, so erhält man schöne, durchsichtige Krystalle, die bei 218—220° C. unter starker Gasentwicklung schmelzen und in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Die Zusammensetzung, durch Analysen von bei verschiedenen Bereitungen erhaltenem Material ausgemittelt, entspricht der Formel $2C_{17}H_{15}NO_3 + C_2H_5OH = C_{36}H_{36}N_2O_7$. Beim Krystallisiren aus Alkohol haben 2 Moleküle Phenylcumazonsäure sich somit mit einem Molekül Alkohol verbunden.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{17}H_{15}NO_3$	$C_{36}H_{36}N_2O_7$	I.	II.
C	72.59	71.05	71.03	71.19 pCt.
H	5.34	5.92	5.99	6.00 »

Vermeidet man aber bei der Reinigung der Substanz Umkrystallisationen aus Alkohol, so erhält man die einfache Säure. Für diesen Zweck wurde der mit Wasser gekochte Körper durch Lösen in viel kochender, verdünnter Schwefelsäure in das in der Kälte äusserst schwer lösliche Sulfat umgewandelt. dieses durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und dann durch Kochen mit einer Lösung von Natriumacetat zerlegt. Der so erhaltene, rein weisse Körper stellt nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator die ganz reine Phenylcumazonsäure dar.

	Berechnet	Gefunden
C	72.59	72.59 pCt.
H	5.34	5.67 »

Die Verbindung schmilzt ohne Gasentwicklung bei 219—220° C. und ist in Wasser unlöslich. In Alkohol löst sie sich ziemlich langsam, krystallisirt aber daraus erst nach starker Concentration.

Das saure Sulfat, $C_{17}H_{15}NO_3 \cdot H_2O_2SO_2 + 2H_2O$, wird erhalten, wenn die freie Phenylcumazonsäure in gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen gelöst wird. Beim eintretenden Erkalten krystallisirt es in dünnen, farblosen, glänzenden, elliptischen Blättern oft concentrisch gruppirt aus. Es ist in der Kälte äusserst schwer löslich. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, das beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

	Berechnet	Gefunden
S	7.71	7.41 pCt.
H ₂ O	8.67	9.18 »

Die Phenyleumazonsäure ist im Vergleich mit den Methyl- und Aethylderivaten eine schwache Base. Wird das krystallisirte Sulfat mit Wasser behandelt, so löst es sich nicht, auch nicht beim Kochen, sondern wird grösstentheils als freie Base abgeschieden.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juli 1883.

458. Ernst Schmidt: Ueber das Coffeïn-methylhydroxyd.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich gezeigt, dass sowohl das Coffeïn, als auch das Theobromin durch rauchende Salzsäure erst bei Temperaturen zerlegt werden, welche über 200° C. liegen. Die hierbei auftretenden Spaltungsprodukte sind qualitativ bei beiden Verbindungen die gleichen, nämlich Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure. Da diese Art des Zerfalls nicht den erwarteten Einblick in die Constitution jener beiden Basen gestattete, so habe ich obige Versuche mit dem Coffeïn-methylhydroxyd, einem wesentlich reaktionsfähigeren Körper, wiederholt. Letztere Verbindung: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3 \cdot OH + H_2O$, lässt sich leicht in beliebiger Menge durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das früher bereits von mir beschriebene Coffeïn-methyljodid erhalten. Löst man das Coffeïn-methylhydroxyd in stark rauchender Salzsäure und überlässt die Lösung 14–20 Tage lang der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich allmählich Amalinsäure aus, während gleichzeitig Methylamin und Ameisensäure gebildet werden. Die auf diese Weise abgeschiedene Amalinsäure ist jedoch nicht als ein unmittelbares Spaltungsprodukt des Coffeïn-methylhydroxyds, sondern vielmehr als ein Umwandlungsprodukt der primär gebildeten Dimethyldialursäure zu betrachten. Die Spaltung des Coffeïn-methylhydroxyds in Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure, welche vielleicht im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:



umfasste jedoch nur einen Theil der angewendeten Verbindung. ein anderer, sehr beträchtlicher Theil derselben wird durch die Salzsäure nur in das sehr beständige Coffeïn-methylchlorid: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3Cl + H_2O$, übergeführt, während ein weiterer, allerdings geringer Theil, zu secundären Reaktionen Veranlassung giebt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 270.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Coffeïn methylhydroxyds gegen Salzsäure musste naturgemäss dazu auffordern diese Verbindung auch nach anderer Richtung hin zu untersuchen. Von diesen Versuchen, welche Hr. Emil Schilling auf meine Veranlassung ausgeführt hat, mag an dieser Stelle nur Einiges, soweit es zur Charakterisirung des Coffeïn methylhydroxyds dient, eine vorläufige Erwähnung finden.

Durch längeres Erhitzen über seinen Schmp. (137—138° C.) erleidet das Coffeïn methylhydroxyd keine bemerkbare Veränderung; wird dasselbe dagegen im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen, so tritt unter Bildung von Coffeïn eine vollständige Zersetzung ein. Durch Wasser wird es erst gegen 200° C. unter Entwicklung von Kohlensäure und Methylamin zersetzt. Brom erzeugt in Chloroformlösung zunächst ein äusserst leicht zersetzbares Additionsprodukt, welches beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff, Methylamin, Cholestrophan und Allocoffeïn zerfällt. Letztere Verbindung, welche von E. Fischer¹⁾ zuweilen bei der Darstellung des Diäthoxyhydrocoffeïns in geringer Menge erhalten wurde, lässt sich auf obige Weise in reichlichen Quantitäten gewinnen. Seiner chemischen Natur nach dürfte das Allocoffeïn als Methylapocoffeïn aufzufassen sein, da es beim Kochen mit Wasser in Kohlensäureanhydrid und Methylcaffursäure (Schmp. 161° C.) gespalten wird. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat zerfällt das Coffeïn methylhydroxyd in Dimethylalloxan, Allocoffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin; durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurden Kohlensäure, Ameisensäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet.

Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Methylamin und Cholestrophan auf Coffeïn methylhydroxyd ein. Auch durch Barytwasser wird dasselbe bereits in der Kälte zersetzt. Wie weit die vorstehend skizzirten Beobachtungen geeignet sind, einen Einblick in die Constitution des Coffeïns zu liefern, soll an anderer Stelle erörtert werden.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, den 10. October 1883.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 276.

459. Ernst Schmidt: Ueber das Berberin.

[Nach Versuchen von J. Court ¹⁾.]

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Zusammensetzung des Berberins gelangte bisher durch folgende Formeln zum Ausdruck: $C_{42}H_{36}N_2O_9$: Fleitmann; $C_{42}H_{34}N_2O_7$: Kemp; $C_{44}H_{38}N_2O_{10}$: Stas; $C_{42}H_{38}N_2O_{10}$: Henry; $C_{20}H_{17}NO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$: Serrius und Hlasiwetz. Aehnliche Differenzen walten in den Angaben über die Salze und Derivate dieser Base ob. Zur Aufklärung dieser mannigfachen Widersprüche habe ich Hrn. J. Court veranlasst sich von Neuem mit der Untersuchung des Berberins zu beschäftigen. Aus zahlreichen Analysen, welche von der freien Base, dem Hydrochlorat, dem Nitrat und dem Sulfat ausgeführt wurden, ergibt sich als Formel des Berberins $C_{20}H_{17}NO_4 + 4H_2O$. Zur weiteren Bestätigung obiger Formel gelangten ferner das von Hlasiwetz und Gilm²⁾ dargestellte Hydroberberin zur Untersuchung. Die Analysen der freien Base, sowie des Hydrochlorats und Nitrats derselben, führten in Uebereinstimmung mit den Angaben jener Forscher zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$. In dem Verhalten gegen Jodäthyl kennzeichnet sich das Hydroberberin als eine tertiäre Base. Berberin wird durch Jodäthyl nur in jodwasserstoffsäures Berberin übergeführt. Das aus dem Hydroberberinäthyljodid dargestellte Hydroxyd bildet farblose, bei 165° C. schmelzende Nadeln. Mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Platinchlorid liefert dasselbe gut krystallisirende Salze.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird unter Kohlensäureentwicklung als Hauptprodukt eine bei 165° C. schmelzende Säure der Formel $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$, gebildet. Dieselbe ist zweibasisch. In ihrem Verhalten stimmt sie bis auf den Schmelzpunkt genau mit der Hemipinsäure überein. Ob die aus Berberin gewonnene Säure mit der Hemipinsäure aus Narcotin identisch ist, wie es nach den Eigenschaften des daraus dargestellten Anhydrids, der Aethylverbindung derselben u. s. w. der Fall zu sein scheint, werden die noch nicht abgeschlossenen, vergleichenden Untersuchungen lehren.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, den 10. October 1883.

¹⁾ Inauguraldissertation, Freiburg 1883.²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 191.

460. Ernst Schmidt: Ueber Nonylsäuren verschiedenen Ursprungs.

[Nach Versuchen von F. Bergmann¹⁾.]

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einem Vergleich der Angaben, welche in der Literatur über die Nonylsäuren verschiedenen Ursprungs vorliegen, lässt sich eine gewisse Aehnlichkeit derselben nicht verkennen. Die übereinstimmenden Merkmale, welche diese Säuren nach den betreffenden Angaben zeigen, sind jedoch keineswegs derartig, dass auf Grund derselben bereits ein Schluss auf die Identität gedachter Verbindungen gerechtfertigt erscheinen. Ich habe daher Hrn. F. Bergmann veranlasst, sich mit einer vergleichenden Untersuchung der Nonylsäuren zu beschäftigen. Dieselbe erstreckte sich über die

- 1) aus Normal-Oktylalkohol des Heracleumsöls,
- 2) durch Oxydation der Oelsäure,
- 3) durch Oxydation des Methyl-Nonylketons,
- 4) aus dem Destillat der Blätter von *Selargoneum roseum*,
- 5) aus dem Fuselöl der Rübenmelasse,
- 6) aus Undecylensäure

gewonnenen Nonylsäuren. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass diese Säuren sämtlich identisch und somit als normale aufzufassen sind. Der Beweis hierfür wurde erbracht durch Vergleich der Eigenschaften der freien Säuren, deren Baryum-, Zink- und Kupfersalze, deren Aethyläther und deren Amide.

Diese Versuche waren bereits abgeschlossen, als von Krafft²⁾, auf Grund der Siedepunktsübereinstimmung bei 100 mm Druck, die aus Methyl-Nonylketon dargestellte Nonylsäure für identisch erklärt wurde mit der aus Undecylensäure gewonnenen Verbindung. Die bezügliche Angabe dieses Forschers hat somit durch die Untersuchungen von Hrn. Bergmann eine weitere Bestätigung gefunden.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, den 10. October 1883.

¹⁾ Inauguraldissertation, Freiburg 1883.

²⁾ Diese Berichte XV, 1710.

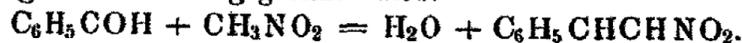
461. B. Prieb's: Einwirkung von Benzaldehyd auf die Mononitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Claisen und Crismer¹⁾, Komnenos²⁾ sowie Claisen und Matthews³⁾ haben gezeigt, dass die Aldehyde auf Malonsäureester und Acetessigester einwirken. Die durch Alkalimetalle vertretbaren Wasserstoffatome genannter Ester, mit dem Sauerstoff des betreffenden Aldehyds zu Wasser verbunden, treten aus und werden durch den Kohlenwasserstoff des Aldehyds ersetzt. Die Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe verhalten sich insofern ähnlich jenen Estern, als auch bei ihnen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Es war daher wahrscheinlich, dass auch diese Nitrokohlenwasserstoffe zur Bildung von Condensationsprodukten mit Aldehyden befähigt seien. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Volhard unternahm ich, die Einwirkung beider Körperklassen zu studiren; ich habe zunächst das Verhalten des Nitromethans und Nitroäthans zu Benzaldehyd der Untersuchung unterzogen.

Dabei habe ich gefunden, dass beim Erhitzen gleicher Molekulargewichte Nitromethan und Benzaldehyd mit wenig Chlorzink im geschlossenen Rohre auf 160° Phenylnitroäthylen, $C_6H_5CHCHNO_2$, nach folgender Gleichung gebildet wird:



Das Produkt ist identisch mit dem zuerst von Simon⁴⁾ aus Styrol und Salpetersäure in geringer Menge erhaltenen, von Blyth und Hofmann⁵⁾ analysirten Nitrostyrol, dessen Schmelzpunkt von Alexejew⁶⁾ zu 56—57° angegeben wird. Auch ich fand den Schmelzpunkt bei 56.5—57°.

Aus Nitroäthan und Benzaldehyd entsteht in gleicher Weise ein Phenylnitropropylen, $C_6H_5CHCNO_2CH_3$, das bei 64° schmilzt.

Ich möchte mir durch diese vorläufige Mittheilung das Recht wahren, diese Reaktion und die dabei entstehenden Produkte weiter zu studiren. Die ausführliche Abhandlung wird seiner Zeit an anderer Stelle folgen.

Halle a/S., 18. October 1883. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 145.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 170.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

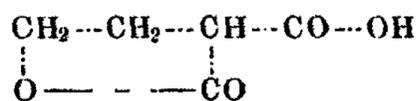
⁶⁾ Diese Berichte VI, 1209.

462. Rud. Fittig und Friedr. Roeder: Ueber eine neue mit der Crotonsäure isomere Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 20. October mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem (diese Berichte XVI, 372) haben wir eine mit der Itaconsäure isomerische Säure kurz beschrieben, die wir nach ihrer Bildung für Vinylmalonsäure, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CO} - \text{OH} \\ \text{CO} - \text{OH} \end{matrix}$ hielten. Das weitere Studium der Zersetzungsprodukte dieser Verbindung lässt kaum einen Zweifel, dass ihr diese Constitution zukommt. Sie verbindet sich leicht und glatt mit Bromwasserstoff zu einer gut krystallisirenden, bei 116° schmelzenden Bromäthylmalonsäure, welche mit siedendem Wasser ebenso glatt in Bromwasserstoff und die einbasische Butyrolactoncarbonsäure,



zerfällt, die ihrerseits schon bei 120° sich in Kohlensäure und Butyrolacton spaltet.

In der früheren Mittheilung ist nun bereits erwähnt worden, dass die Vinylmalonsäure bei der Destillation, neben etwas Butyrolacton, als Hauptprodukt eine einbasische Säure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, liefert. Diese Säure kann nicht wohl anders als nach der Formel



constituirt sein und sie sollte demnach mit der sogenannten Isocrotonsäure (Geuther's Quartenylsäure) identisch sein. Die neue Säure hat indess ganz andere Eigenschaften, als die Isocrotonsäure. Sie krystallisirt bei niederer Temperatur, schmilzt constant bei $18-19^\circ$ und siedet ganz constant bei $180-181^\circ$. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass diese Verschiedenheit, die auch bei den Salzen wiederkehrt, nur daher rührt, dass man die Isocrotonsäure bis jetzt nicht in ganz reinem Zustande erhalten hat¹⁾, wir halten es für viel wahrscheinlicher, dass nur der obigen Säure, aber nicht der Isocrotonsäure die Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OH}$ zukommt, dass zwischen der Crotonsäure und der Isocrotonsäure dasselbe merkwürdige, durch unsere heutigen Formeln nicht ausdrückbare Isomerieverhältniss besteht, dem wir bei den ungesättigten Säuren in den letzten Jahren so häufig

¹⁾ Hr. Ennes ist im Augenblick mit einem genauen Vergleich der obigen Säure mit der Quartenylsäure Geuther's beschäftigt.

begegnet sind, und wir finden eine Bestätigung dafür in der kürzlich (Ann. 219, 322) von Friedrich publicirten Untersuchung der Chlorisocrotonsäuren.

Wir werden über alle hier nur kurz erwähnten Verbindungen und Reaktionen demnächst ausführliche Mittheilungen machen.

Strassburg, den 18. October 1883.

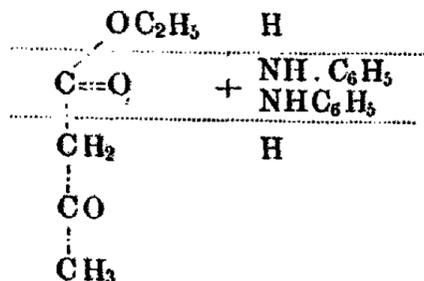
463. Ludwig Knorr: Neue Synthese von Chinolinderivaten¹⁾.
(I. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oppenheim²⁾ studirte die Einwirkung von Acetessigäther auf Anilin und constatirte dabei die Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff neben Alkohol und Aceton.

Er erklärt dieselbe durch die Gleichung:



In der That wird auch der Acetessigäther unter den von Oppenheim eingehaltenen Bedingungen durch das Anilin im Sinne dieser Gleichung verseift, selbst wenn man einen Ueberschuss von Acetessigäther wirken lässt.

Modificirt man jedoch die Versuchsbedingungen, so lassen sich ganz andere Resultate erzielen: Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheidet das Gemisch gleicher Moleküle von Acetessigäther und Anilin nach mehrfägigem Stehen eine erhebliche Schicht Wasser ab.

Das Produkt der Reaction ist ein schweres Oel, das einstweilen nicht weiter untersucht wurde, aber das einfache Condensationsprodukt

¹⁾ Diese, sowie die folgende Arbeit war vor Beginn der Sommerferien bereits ausgeführt worden, ihre Publikation aber aus gewissen Gründen bis jetzt verzögert worden.

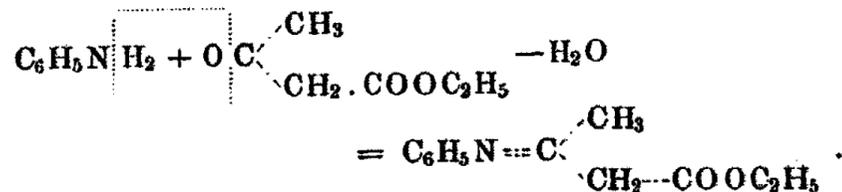
²⁾ Diese Berichte IX, 1098.

von der Formel $C_6H_5N \equiv C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \text{---} COOC_2H_5$ der Anilacetessigäther zu sein scheint. Dasselbe wird durch Säuren leicht in die Componenten zerlegt.

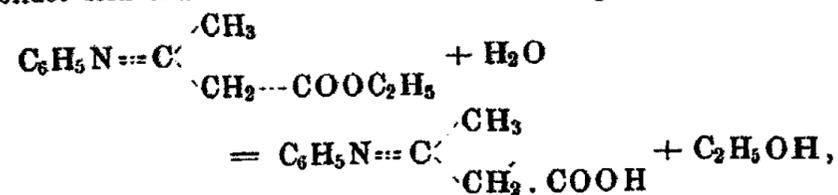
Rascher wirken Anilin und Acetessigäther auf einander beim vorsichtigen Erhitzen des Gemisches bis nahe zum Sieden: Es tritt reichliche Entwicklung von Alkohol auf, die auf die Verseifung des Aethers durch das bei der Reaktion gebildete Wasser hindeutet. Unterbricht man die Reaktion, sobald die Masse anfängt sich dunkelgelb zu färben, und unterwirft das Reaktionsprodukt sodann der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, so fällt Alkali aus der sauren Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser einen festen Körper vom Schmelzpunkt 222° und der Formel $C_{10}H_9ON$. Derselbe verhält sich sehr ähnlich dem Carbostyril und liefert bei der Zinkstaubdestillation ziemlich glatt das auf verschiedenen Wegen bereits dargestellte α -Methylchinolin (Chinaldin), wodurch es sich als Oxymethylchinolin erwies.

Die Reaktion scheint in folgenden Phasen zu verlaufen:

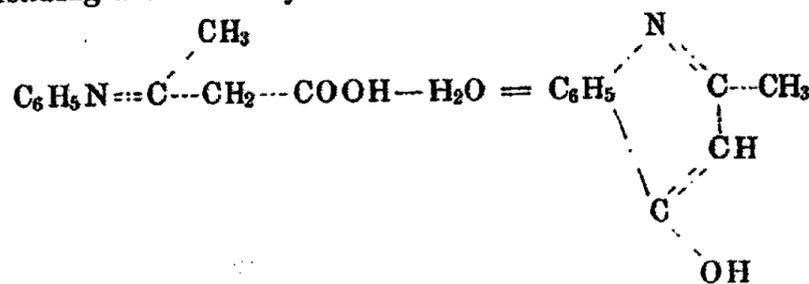
1. Acetessigäther und Anilin condensiren sich unter Wasser-
austritt



2. Das gebildete Wasser wirkt verseifend auf die Aethergruppe; es bildet sich Alkohol und die freie Anilacetessigsäure



deren Carboxylgruppe unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in die Orthostelle des Benzolkerns eingreift analog der α -Naph-
tolbildung aus der Phenylisocrotonsäure:



Leitet man die Reaktion von Anilin auf Acetessigäther vorsichtig, indem man nicht auf freier Flamme, sondern im geschlossenen Rohr bei 120° erhitzt, so lässt sich aus der Reaktionsmasse in der That ein fester Körper von der Formel $C_{10}H_{11}NO_2$ isoliren, der höchst wahrscheinlich die freie Anilacetessigsäure ist und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen in Oxymethylchinolin übergeht.

Ebenso wie Anilin und Acetessigester können sich natürlich auch ihre Substitutionsprodukte und Homologen zu Chinolinderivaten condensiren und sind umfassende Untersuchungen im Gange, um die Reaction nach allen Seiten auf ihre Allgemeinheit zu prüfen. Die grosse Leichtigkeit, womit die freie Anilacetessigsäure durch concentrirte Schwefelsäure in das Chinolinderivat übergeführt wird, lässt mich ferner hoffen, dass durch dieselbe Art der Condensation aus anderen substituirtten Amidosäuren auch andere stickstoffhaltige Ringe erzielt werden können.

Im Folgenden gebe ich in kurzen Umrissen das thatsächliche Material dieser Arbeit, indem ich mir vorbehalte, die ausführliche Beschreibung derselben an einer anderen Stelle zu bringen.

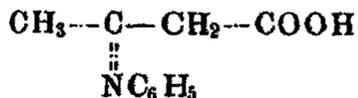
Oxymethylchinolin.

Die Darstellung gelingt am besten nach dem folgenden Verfahren: Gleiche Moleküle Acetessigester und Anilin werden unter Luftabschluss einige Stunden bei 120° erhitzt.

Beim Erkalten erstarrt die Masse theilweise zu schönen klaren Krystallen, die mit Aether-Ligroin gewaschen den Schmelzpunkt 81° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_2$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.24	67.71 pCt.
H	6.25	6.21 „
N	8.35	8.70 „

Der Körper ist vielleicht die freie Anilacetessigsäure



Wird derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen einige Zeit stehen gelassen, so geht er glatt in das Oxymethylchinolin über. Zur Darstellung des letzteren ist die Isolirung dieses Körpers indess überflüssig. Man trägt direkt das Produkt der Einwirkung von Anilin und Acetessigester in concentrirte Schwefelsäure ein und lässt diese Lösung am besten bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen. Man verdünnt alsdann mit etwa dem gleichen Volum Wasser und neutralisirt unter stetem Abkühlen genau mit Natronlauge.

Es fällt dann das Oxymethylchinolin als dicker Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren mit Alkali rein weiss erhalten wird.

Ein absolut reines Präparat erhält man, wenn man das salzsaure Oxymethylchinolin, das aus heisser Salzsäure in sehr schönen Nadeln krystallisirt, durch Kochen mit Wasser zerlegt.

Ein solches Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_9ON$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.47	75.54	75.43 pCt.
H	5.66	5.78	5.79 »
N	8.80	8.85	— »

Das Oxymethylchinolin ist schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 222° und destillirt vorsichtig erhitzt unzersetzt.

Es ist gleichzeitig Base und Säure, wird jedoch schon durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Sein Natronsalz, Hydrochlorat, Sulfat und Chloroplatinat sind schön krystallisirende Körper.

Bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges von 1 Theil Oxymethylchinolin mit 20 Theilen Zinkstaub sammelte sich in der Vorlage ein rothes Oel, das zwischen 239° und 255° destillirte, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war und den stechenden Geruch des Chinaldins besass. Dasselbe wurde in das charakteristische Platindoppelsalz verwandelt, das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt ganz gleichzeitig mit den Platinsalzen des nach anderen Methoden von E. Fischer und Hans Kuzel bereiteten α -Methylchinolins¹⁾ unter Zersetzung bei 226 — 230° schmolz und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(C_9H_8NCH_3HCl)_2PtCl_4$ zeigte.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.03	27.93 pCt.

Demnach dürfte der durch Condensation von Acetessigäther mit Anilin synthetisch erhaltene Körper als γ -Oxy- α -Methyl-Chinolin anzusprechen sein. Die Derivate desselben werden an anderem Orte eingehend besprochen werden.

Mit den andern bekannten Synthesen in der Chinolin- und Indolreihe verglichen erinnert diese Bildung des α -Methyl- γ -oxychinolins aus Anilin und Acetessigäther am meisten an die Synthesen des Indols und Chinolins aus Aethyl- und Allylanilin, sowie an die neuen Isatinsynthesen aus Dichloressigsäure und aromatischen Aminen von P. J. Meyer.

¹⁾ Für die freundliche Ueberlassung der betreffenden Präparate sage ich Hrn. Prof. E. Fischer sowie Hrn. Dr. Hans Kuzel an dieser Stelle meinen wärmsten Dank.

464. Ludwig Knorr: Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin.

(I. Mittheilung.)

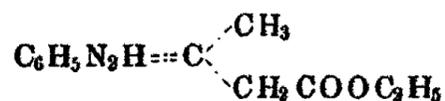
[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine der oben beschriebenen Einwirkung von Acetessigester auf Anilin ganz ähnliche Reaktion führt bei Anwendung von Hydrazinen¹⁾ an Stelle des Anilins zu einer neuen Klasse von Körpern, welche in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen α -Methyl- γ -oxychinolin zeigen.

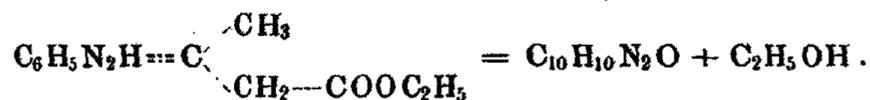
Bei den Hydrazinen wird die Synthese stickstoffhaltiger Ringe durch den Umstand wesentlich erleichtert, dass die schöne Reaktion²⁾ der Hydrazine mit Aldehyden und Ketonen, welche der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaktion entspricht, es erlaubt, beliebig lange Ketten, wie sie eben zur nachherigen Ringschliessung geeignet erscheinen, ganz glatt an die Hydrazine anzufügen, während diese Reaktion bei den Aminbasen, wie bekannt, keineswegs so glatt verläuft.

So vereinigen sich Phenylhydrazin und Acetessigäther nach E. Fischer schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu einem öligen Condensationsprodukt, dem wohl die Formel



zukommen muss.

Dies Produkt nun lässt sich durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade unter Alkoholaustritt weiter condensiren zu einem Körper von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ nach der Gleichung:



Dieser Körper erinnert in vielen Eigenschaften an das Carbostyryl, er schmilzt bei 127° , destillirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt, ist gleichzeitig Base und Säure, jedoch eine stärkere Säure als Carbostyryl, indem er sich auch in Ammoniak und kohlen-saurem Alkali auflöst.

Zu seiner Darstellung hat sich folgendes Verfahren bewährt:

100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigäther gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Condensations-

¹⁾ Hrn. Prof. Emil Fischer sage ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die gütige Erlaubniss, diese Versuche auf die Hydrazine ausdehnen zu dürfen.

²⁾ E. Fischer und Hermann Reisenegger, diese Berichte XVI, 661.

produkt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene blendend weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist quantitativ und das Produkt sofort rein.

Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen, aus ganz verdünnter Lösung in strauchartig verzweigten Gebilden. Sehr schöne diamantglänzende Krystalle erhält man beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung.

Der einmal aus Wasser umkrystallisirte Körper schmilzt bei 127° und destillirt fast unzersetzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.96	69.22	69.03 pCt.
H	5.75	5.74	5.73 »
N	16.09	16.27	— »

Wie schon erwähnt, ist der Körper gleichzeitig Säure und Base.

Er löst sich in Basen und Säuren und wird durch Neutralisation wieder als krystallisirendes Oel gefällt.

Die alkalische Lösung, durch vorsichtigen Säurezusatz bis zur beginnenden Trübung vom freien Alkali befreit, giebt mit den Salzlösungen der meisten Schwermetalle schöne krystallinische Niederschläge.

Besonders charakteristisch ist das schön ultramarinblaue Cobaltsalz und das orangegelbe Uransalz.

Die Benennung des neuen Condensationsproduktes sowie die Diskussion seiner Constitution verschiebe ich, bis weiteres experimentelles Material, namentlich das Verhalten des unsymmetrischen Methylphenylhydrazins gegen Acetessigäther sichere Aufschlüsse über dieselbe gebracht haben wird.

Von den vielen Veränderungen, die sich mit dem sehr reaktionsfähigen Körper vornehmen lassen und über welche an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, erscheint am interessantesten eine weitere Condensation, die er beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin erleidet. Es resultirt dabei ein Anhydrid von der Formel

$C_{20}H_{18}N_4O$, das sich dem Körper $C_{10}H_{10}N_2O$ sehr ähnlich verhält und durch Vereinigung zweier Moleküle desselben unter Wasseraustritt entstanden sein muss.

Uebergießt man den Körper $C_{10}H_{10}N_2O$ mit Phenylhydrazin und erhitzt zum Sieden, so löst er sich auf, es tritt Reaktion ein, die man durch Erhitzen unterstützen muss. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse plötzlich zu einem Brei schöner, rautenförmiger Krystalle, die mit Alkohol ausgekocht und gewaschen sofort rein erhalten werden. Zur Darstellung bewährt sich folgendes Verfahren:

50 g Acetessigäther werden mit 60—70 g Phenylhydrazin vermengt, das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Produkt so lange im Oelbad zum Sieden erhitzt, bis die ganze Masse fest geworden ist. Durch Auskochen mit Alkohol wird das Anhydrid sofort analysenrein erhalten. Der reine Körper bräunt sich bei 250—260° und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Er ist unlöslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$	Gefunden	
		I.	II.
C	72.72	72.38	72.21 pCt.
H	5.45	5.45	5.32 »
N	16.97	16.66	— »

Das Anhydrid verhält sich dem Carbostryl in mancher Hinsicht sehr ähnlich. Es löst sich in Säuren und Basen und wird durch Neutralisieren wieder gefällt. In Essigsäure und Ammoniak ist es unlöslich und wird aus der alkalischen Lösung durch längeres Einleiten von Kohlensäure vollständig gefällt. Es scheint demnach noch eine Hydroxylgruppe zu enthalten. Ueber die mannichfaltigen Reaktionen des Körpers hoffe ich bald ausführlich berichten zu können.

Da ich die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthesen nach allen Seiten hin prüfen will, so möchte ich mir durch diese Publikation das Arbeitsgebiet für einige Zeit reservieren.



465. G. Schultz: Ueber die Darstellung des Chinaldins im Grossen.

(Eingegangen am 26. October.)

Im Heft XIII dieser Berichte, S. 2007 u. ff., erwähnen Wallach und Wüsten, dass Chinaldin beim Erhitzen einer Mischung von Anilin, Nitrobenzol, Milchsäure und Schwefelsäure entsteht und halten bei dieser Reaktion, welche durch die Wirkung des aus der Milchsäure gebildeten Aldehyds auf das Anilin sich von selbst erklärt, die Entstehung complicirter Zwischenprodukte nicht für ausgeschlossen. Ausserdem geben sie an, dass erhebliche Mengen von Chinaldin sich bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt.

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2466, theilen Döbner und v. Miller mit, dass das Chinaldin bei der Wechselwirkung von Anilin, Aldehyd und Salzsäure das Endprodukt einer in mehreren Durchgangsstadien verlaufenden Reaktion sei. Sie bemerken ferner, dass durch eine geringe Modifikation der Versuchsbedingungen sich leicht Zwischenprodukte, die der Chinaldinbildung vorausgehen, isoliren lassen.

Ich habe nun im Anfang dieses Jahres gefunden, dass, wenn man wässrige Lösungen von salzsaurem Anilin von beliebiger Concentration mit Aldehyd zusammenbringt und dieses Gemenge längere Zeit in der Kälte stehen lässt, das salzsaure Salz einer festen Base erhalten wird, welches beim Schmelzen für sich oder besser mit Chlorzink in Chinaldin übergeführt werden kann. An Stelle des gewöhnlichen Aldehyds können auch Paraldehyd, Acetale, Aldol und ähnliche mit dem Aldehyd in naher Beziehung stehende Substanzen genommen werden. In analoger Weise, wie aus Anilin, werden mit den Salzen anderer primärer aromatischer Basen bei der Einwirkung von Aldehyd u. s. w. Salze fester Basen erhalten, welche sich durch Schmelzen mit Chlorzink in dem Chinaldin analoge Basen umwandeln lassen.

Die erwähnten festen Basen erinnern in ihrem Verhalten an die von H. Schiff¹⁾ aus Anilin und Aldehyd erhaltenen und als Aethylidendifenamin und Diäthylidendifenamin bezeichneten, aber nur wenig charakterisirten Basen, welche möglicherweise zu den von Döbner und v. Miller in ihrer Mittheilung erwähnten Zwischenprodukten gehören.

Allerdings ist es mir gelungen, aus den harzigen Reaktionsprodukten, welche beim Zusammenbringen von freiem Anilin und Aldehyd entstehen, eine feste Base zu isoliren, welche mit der von mir auf die oben angegebene Weise erhaltenen identisch zu sein scheint. Ich möchte aber darauf hinweisen, dass diese Base ebenso wie die aus Aldehyd und salzsaurem Anilin erhaltene durchaus nicht leicht, etwa

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 3, 344 u. ff.

durch Kochen mit Salzsäure wieder in Anilin und Aldehyd, resp. dessen Zersetzungsprodukte zerfällt und dann in Chinaldin übergeht (vergl. das Verfahren von Döbner und v. Miller). Es gehört vielmehr eine ziemlich hohe Temperatur zu dieser Umwandlung, wobei in Gegenwart von Chlorzink sogleich das Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins erhalten wird. Gleichzeitig werden bei dieser Reaktion Hydrochinaldine gebildet.

Was die Zusammensetzung der von mir dargestellten Basen anbelangt, so wird die Untersuchung der letzteren durch den Umstand sehr erschwert, dass die freien Basen und ihre Salze sich nicht in krystallinischer Form erhalten lassen, so dass man keinen genügenden Anhalt für die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanz hat. Nach meinen bisherigen Beobachtungen scheint jedoch so viel hervorzugehen, dass die Zusammensetzung der festen Basen, welche aus Anilin und Aldehyd entstehen, nach den angewendeten Mengenverhältnissen der beiden Componenten sehr wechselnd sein kann.

Es gelang mir z. B. durch Auflösen einer aus Paraldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen Base in Benzol und Ausfällen mit Alkohol eine Verbindung zu isoliren, welche die Formel $C_{18}H_{20}N_2$ hatte.

	Gefunden	Berechnet
C	81.44	81.50 pCt.
H	8.13	7.69 „
N	10.57	10.76 „

Der Körper war demnach offenbar durch Zusammentreten von 2 Molekülen Anilin und 3 Molekülen Aldehyd gebildet. Eine auf andere Weise gewonnene Base enthielt 79.28 pCt. Kohlenstoff und 7.3 pCt. Wasserstoff, zeigte also die Zusammensetzung des von Schiff isolirten Aethylidendifenamins: $C_{14}H_{16}N_2$, welchem 79.24 pCt. Kohlenstoff und 7.54 pCt. Wasserstoff zukommen.

Es liegt nicht in meiner Absicht, eine wissenschaftliche Untersuchung der in Rede stehenden Basen zu unternehmen, welche wir jedenfalls von Döbner und v. Miller zu erwarten haben. Ich begnüge mich daher mit den obigen kurzen Angaben und will nur bemerken, dass meine Beobachtung, nach welcher man von den festen, aus Anilin und Aldehyd entstehenden Basen ausgehend, zum Chinaldin gelangen kann, die Darstellung dieses Körpers im Grossbetriebe ermöglicht hat.

Das oben beschriebene Verfahren der Chinaldindarstellung (zum Zweck der Erzeugung gelber Farbstoffe) bildet den Gegenstand einer Patentanmeldung, welche die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation bereits am 18. Juni dieses Jahres bei dem deutschen Patentamte einreichte.

466. E. Jacobsen und C. L. Reimer: Ueber Condensationsprodukte methylierter Chinoline und Pyridine.

(Eingegangen am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Reimer.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Chinaldin resp. mit rohem Steinkohlentheerchinolin ein gelber Farbstoff von der Formel $C_{18}H_{11}NO_2$ entsteht, sowie dass wir ähnliche Farbstoffe auch aus den Homologen des Chinaldins und aus Pyridin erhalten haben. Die nähere Untersuchung dieser dem Chinolingelb analogen Verbindungen hat gezeigt, dass dieselben ebenfalls durch Condensation von 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 1 Molekül der betreffenden Base entstehen, dass aber die aus Pyridin erhaltene Verbindung nicht dem Pyridin selbst, sondern einem demselben beigemengten Picolin ihre Entstehung verdankt, während reines Pyridin ebenso wie reines Chinolin von Phtalsäureanhydrid nicht angegriffen wird. Es besitzen demnach methylierte Pyridine und im Pyridinkern methylierte Chinoline die Eigenschaft mit Phtalsäureanhydrid eine Klasse von Körpern von der allgemeinen Formel $R=C_2O_2=C_6H_4$ zu bilden. Eine augenscheinlich zu dieser Klasse gehörige Verbindung ist von Traub²⁾ aus Cinchoninchinolin erhalten und als Chinophtalon bezeichnet worden. Wie wir schon früher nachgewiesen haben, wirkt reines Chinolin auf Phtalsäureanhydrid nicht ein; da das reine Cinchoninchinolin nach den Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp unzweifelhaft identisch mit dem reinen Steinkohlentheerchinolin ist, so ist Traub's Verbindung höchst wahrscheinlich aus einem dem Cinchoninchinolin beigemengten Methylchinolin entstanden und besitzt die Formel $C_{18}H_{11}NO_2$. Die von Traub bei der Analyse gefundenen Zahlen passen zu dieser Formel fast ebenso gut, wie zu der Formel $C_{17}H_9NO_2$.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	78.76	78.67	79.12 pCt.
H	3.92	3.82	4.03 »
N	5.72	5.42	5.13 »

Die Traub'schen Verbindung ist daher wohl, wenn nicht identisch, so doch isomer mit dem Chinolingelb. Wir wollen die Körper, welche durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf methylierte Pyridine und Chinoline entstehen, allgemein als Phtalone bezeichnen und daher das Chinolingelb selbst vorläufig Chinophtalon nennen. Erweist sich Traub's Chinophtalon als isomer mit dem unsrigen, so würde man ein α - und β -Chinophtalon zu unterscheiden haben.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1082.

²⁾ Diese Berichte XVI, 297.

Para-Methylchinophtalon.

Von den Homologen des Chinolingelb haben wir dasjenige näher untersucht, welches aus Paramethylchinaldin entsteht. Die letztere Base wurde aus Paratoluidin mittelst Aldehyd nach dem Verfahren von Döbner und v. Miller dargestellt. Ihre Reinigung geschah zunächst durch Fraktioniren und sodann durch Ueberführung in das chromsaure Salz, welches schwer löslich ist und aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt. Dasselbe lieferte bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$
	I.	II.	
Cr	19.67	19.84	19.70 pCt.

Die aus dem Bichromat abgeschiedene Base siedet constant bei 259—261°. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch und schmilzt bei 55°. Mit Chlorzink liefert sie ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Doppelsalz.

Beim Erhitzen der Base mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° resultirt eine braune Schmelze, aus welcher durch Auskochen mit Salzsäure ein unlösliches, gelbes Pulver erhalten wird. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus lange, goldgelbe Nadeln, welche in ihrem Aussehen dem Chinolingelb vollkommen gleichen, aber schon bei 203° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten, etwas hygroskopischen Substanz ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{13}NO_2$
	I.	II.	
C	79.28	78.61	79.44 pCt.
H	4.92	4.81	4.53 »

Das Methylchinophtalon färbt Wolle und Seide fast ebenso, wie Chinolingelb. Es ist, wie dieses, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt sublimirt es zum Theil unzersetzt.

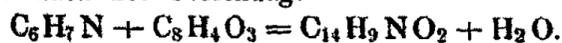
Pyrophtalon.

Die Darstellung des, wie bereits erwähnt, von uns aus Pyridin erhaltenen Phtalons geschah in folgender Weise: 20 g Pyridin aus Steinkohlentheer, welches wir der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanken, wurden mit 5 g Phtalsäureanhydrid und 20 g wasserfreiem Chlorzink in einem zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand grösstentheils aus farblosen Krystallen, war aber mit gelbbraunen Körnchen durchsetzt. Beim Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure ging der grösste Theil der Krystalle in Lösung, aus der letzteren wurde durch Natronlauge der grösste Theil des angewandten Pyridins unverändert abgeschieden. Der in Salzsäure unlösliche Antheil wurde zunächst aus Eisessig und alsdann aus Alko-

hol umkrystallisirt. Es wurden so hellgelbe, seidenglänzende Blättchen erhalten, welche unter dem Mikroskop als vierseitige Tafeln erscheinen. Der Körper ist, ebenso wie das Chinolingelb, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt über 260°; er konnte nicht genau bestimmt werden, weil bei dieser Temperatur bereits theilweise Zersetzung beginnt. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt ein Theil der Substanz in glänzenden, irisirenden Blättchen. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₁₄ H ₉ NO ₂	C ₁₃ H ₇ NO ₂
C	75.13	74.62	75.17	75.33	74.64 pCt.
H	4.39	4.42	4.51	4.04	3.35 »

Diese Zahlen sprechen offenbar dafür, dass dies Phtalon nicht aus dem Pyridin selbst, sondern aus einem in demselben enthaltenen Picolin entsteht nach der Gleichung:



In der That konnte diese Verbindung aus ganz reinem Pyridin nicht erhalten werden, sie entsteht hingegen in reichlicher Menge bei der Behandlung von Steinkohlentheerpicolin mit Phtalsäureanhydrid. Das hierzu benutzte Picolin, welches uns ebenfalls Hr. Dr. Krämer freundlichst zur Verfügung stellte, siedete zum grössten Theil zwischen 133 und 140°. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° verwandelte es sich in eine feste, rothbraune Masse, aus welcher durch Salzsäure nur eine geringe Menge unangegriffener Basen ausgezogen wurde.

Der Rückstand lieferte nach mehrfacher Krystallisation aus Eisessig und Alkohol ein Produkt, welches mit dem aus dem unreinen Pyridin erhaltenen in jeder Hinsicht übereinstimmte. Neben dieser Verbindung, welche vorläufig als Pyrophtalon bezeichnet sein möge, konnte aber eine zweite isolirt werden, welche in Alkohol bedeutend leichter löslich ist, aus Eisessig in feinen, orangerothern Nadeln krystallisirt und bereits unter 200° schmilzt. Wir haben diesen Körper noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten können, seine Zusammensetzung scheint aber dieselbe zu sein, wie die des Pyrophtalons. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass im Steinkohlentheer, ebenso wie nach Weidel¹⁾ im animalischen Theer, zwei verschiedene Picoline vorkommen. Die weitere Untersuchung wird hoffentlich Aufschluss darüber geben, welche Picoline den obigen Verbindungen zu Grunde liegen.

Die beiden aus Picolin erhaltenen Phtalone färben Wolle und Seide gelb, aber weit schwächer als Chinolingelb.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1989.

Constitution der Phtalone.

Wir hatten früher angenommen, dass das Chinolingelb Chinaldin sei, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch Phtalyl ersetzt sind, weil es damals schien, als ob reines Pyridin ebenfalls ein Condensationsprodukt mit Phtalsäure liefere. Nachdem sich diese Annahme als irrig erwiesen hat, muss es sehr zweifelhaft erscheinen, ob die früher aufgestellte Constitutionsformel des Chinophtalons richtig ist. Die Thatsache, dass nur methyilirte Pyridine und Chinoline auf Phtalsäure einwirken, spricht vielmehr dafür, dass hierbei Wasserstoffatome der Methylgruppe substituirt werden, dass also die Constitution des Chinolingelbs z. B. durch die Formel $C_3H_5N-CH=C_3O_2=C_6H_4$ ausgedrückt wird. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Verhalten der Phtalone gegen Oxydationsmittel. Wenn die Phtalone durch Substitution von Wasserstoff im Pyridinkern der betreffenden Basen entstünden, so würden sie bei der Oxydation voraussichtlich unter Zerstörung der Phtalylgruppe in Carbonsäuren des Pyridins resp. Chinolins verwandelt werden. Nun werden dieselben aber von den meisten Oxydationsmitteln ungemein leicht angegriffen und liefern dabei einerseits Phtalsäure, andererseits stickstoffhaltige Säuren. Erhitzt man z. B. Chinolingelb mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht, so tritt sehr bald, noch bevor die Flüssigkeit ins Kochen kommt, eine lebhafte Entwicklung rother Dämpfe ein, und in kurzer Zeit ist alles Chinolingelb gelöst. Kocht man noch einige Zeit und überlässt dann die Flüssigkeit sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunliche Krystallwarzen aus, welche beim Umkrystallisiren reine Phtalsäure geben. Die von den Krystallen abgegossene Lösung enthält neben Phtalsäure und harzigen Bestandtheilen eine zweite, stickstoffhaltige Säure, welche sich in Wasser ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in Mineralsäuren löst. Es gelang uns aber nicht, diese Säure vollkommen rein zu erhalten.

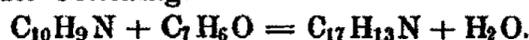
Eine Säure von ähnlichen Eigenschaften entsteht bei der Oxydation des Chinolingelbs mit einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure. Beim Kochen hiermit findet rasche Oxydation unter starker Kohlensäureentwicklung statt. Das Reaktionsprodukt enthält keine Phtalsäure, letztere ist vermuthlich interimistisch gebildet, aber durch die überschüssige Chromsäure sogleich zu Kohlensäure verbrannt worden. Sättigt man die Lösung mit Barytwasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Chromoxyd ab und dampft das Filtrat ein, so beginnt sich bald ein schwerlösliches Baryumsalz abzuscheiden. Aus letzterem wurde durch Zersetzung mit wenig Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine in schönen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 157° schmelzende Säure gewonnen. Dieselbe löst sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren. Mit Platinchlorid giebt sie eine in gelb-

rothen Prismen krystallisirende Verbindung. Beim Erhitzen der Säure mit Kalk entwickelt sich der Geruch des Chinolins. Bisher haben wir diese Säure noch nicht in hinreichender Menge erhalten, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, es scheint jedoch, dass hier eine neue Chinolinmonocarbonsäure vorliegt. Wir hoffen hierüber bald näheres mittheilen zu können.

Das Pyrophtalon wird durch Salpetersäure ebenfalls mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Phtalsäure oxydirt. Die daneben entstehende stickstoffhaltige Säure haben wir noch nicht näher untersucht. Sollte dieselbe, wie zu erwarten, eine Pyridincarbonsäure sein, so würde man durch Vergleich derselben mit den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung einen Schluss auf die Natur des Picolins ziehen können, aus welchem das Pyrophtalon entsteht.

Benzylienchinaldin.

In unserer vorigen Mittheilung erwähnten wir bereits, dass das Chinaldin gegenüber vielen sauerstoffhaltigen organischen Körpern dieselbe Reaktionsfähigkeit zeigt, wie gegen Phtalsäureanhydrid, und dass u. A. durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Chinaldin und Chlorzink ein schön krystallisirender Körper entsteht, welcher auch aus dem rohen Theerchinolin erhalten werden kann. Beim Erhitzen von 1 Molekül Chinaldin mit 1 Molekül Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 160—170° erhält man eine harte, braune Masse, welche sich leicht in heisser concentrirter Salzsäure löst. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein aus feinen gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann. Dieser Körper ist das salzsaure Salz einer festen Base, welche letztere daraus durch Ammoniak abgeschieden wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in farblosen, glänzenden, bei 99—100° schmelzenden Nadeln. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung, ihre Dämpfe besitzen einen chinolinartigen Geruch. Die Analyse ergab, dass diese Base durch Condensation von 1 Molekül Chinaldin mit 1 Molekül Benzaldehyd entsteht nach der Gleichung:



	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	88.07	88.00	88.57	88.31 pCt.
H	5.79	5.81	5.88	5.63 «

Diese Base ist also ein Benzylienchinaldin. Ihre Salze sind in kaltem Wasser sämmtlich schwer löslich. Das saure chromsaure Salz, welches sich durch besondere Schwerlöslichkeit, auch in siedenden

dem Wasser, auszeichnet und feine, röthlichgelbe Nadeln bildet, besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $(C_{17}H_{13}N)H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

	I.	Gefunden			Berechnet
		II.	III.	IV.	
C	56.03	—	—	—	56.10 pCt.
H	4.87	—	—	—	4.54 »
Cr	—	14.45	14.53	14.38	14.46 »

Ganz dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink.

Von Oxydationsmitteln wird Benzylidenchinaldin leicht angegriffen, wenn auch nicht so rasch wie das Chinolingelb. Beim Behandeln mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht wird ein Gemenge mehrerer Säuren erhalten, aus welchem durch oftmalige Krystallisation Parinitrobenzoësäure isolirt werden konnte. Bei der Oxydation der Base mit Chromsäure und Schwefelsäure wird Benzoësäure gebildet.

Aus Picolin wird durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 200° ebenfalls leicht ein Condensationsprodukt erhalten, welches sich dem aus Chinaldin dargestellten vollkommen analog verhält. Reines Pyridin wird dagegen von Benzaldehyd nicht angegriffen. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei diesen Reaktionen Wasserstoff der Methylgruppe austritt und dass dem Benzylidenchinaldin die Formel $C_9H_6N \text{---} CH \text{::} CH \text{---} C_6H_5$ zukommt.

Eine mit dem Benzylidenchinaldin identische Verbindung ist in No. 13 dieser Berichte (S. 2007) von Wallach und Wüsten beschrieben worden; die Angaben dieser Herren über die Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Base stimmen mit unseren Beobachtungen im Wesentlichen überein. Auch konnten wir durch Behandlung des Benzylidenchinaldins mit Brom leicht das von Wallach und Wüsten beschriebene Additionsprodukt erhalten. Nach ihrer Darstellung gewinnt es den Anschein, als hätten Wallach und Wüsten die Reaktionsfähigkeit des Chinaldins gegen Aldehyde ganz unabhängig von unseren Versuchen erkannt; sie stellten nämlich das Chinaldin nicht mittelst Aldehyd, sondern durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Milchsäure dar, untersuchten das Verhalten des so gewonnenen Körpers gegen Aldehyde und wollen erst am Schluss ihrer Arbeit zur Erkenntniss seiner wahren Natur gekommen sein. Uns will es scheinen, dass die genannten Herren sich, wenn sie gewollt hätten, von der Identität ihrer Base mit dem Chinaldin wohl früher hätten überzeugen können. Bei dem bekannten Verhalten der Milchsäure gegen Schwefelsäure war doch von vornherein zu erwarten, dass man mit ihrer Hülfe aus Anilin dasselbe Produkt, wie mit Aldehyd gewinnen würde. Diesen Schluss haben Döbner

und v. Miller, nachdem sie das Chinaldin entdeckt hatten, alsbald gezogen, auch die Möglichkeit der technischen Darstellung des Chinaldins mittelst Milchsäure ist bereits vor längerer Zeit erwogen worden. Dass auch Wallach und Wüsten die Natur der aus Milchsäure entstehenden Base bereits vermutheten, bevor sie deren Einwirkung auf Aldehyde studirten, ergibt sich aus der Sicherheit, mit welcher sie die Zusammensetzung der Base aus dem Platingehalt ihres Platinsalzes ableiteten. Sie fanden 28.10 und 28.22 pCt. Platin, das Platinsalz der Base $C_{10}H_9N$ verlangt 28.33, das der Base $C_{10}H_{11}N$ 28.16, das der Base $C_{10}H_{13}N$ 28.01 pCt.¹⁾ u. s. w. Wenn also Wallach und Wüsten über die Natur ihrer Base anfangs im Unklaren gewesen wären, so hätten sie aus ihren Platinbestimmungen nicht gut einen Schluss auf deren Zusammensetzung ziehen können. Die Schlussweise, durch welche diese Herren ihre Base endlich als ein Methylchinolin erkannt haben wollen, ist besonders merkwürdig. Sie beschreiben das Benzylidenchinaldin und dessen Bromverbindung und fahren dann fort:

»Es ist mithin das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Benzaldehydbase mehr als wahrscheinlich, eine solche könnte aber nur zu Stande kommen, wenn die Base $C_{10}H_9N$ eine Methylgruppe enthält. Damit drängt sich natürlich der Gedanke auf, dass die bei 246—247° siedende Base ein Methylchinolin ist und dass den beschriebenen Verbindungen die Formeln $(C_9H_6N)CH::=CH-C_6H_5$; $(C_9H_6N)CHBr--CHBr-C_6H_5$ u. s. w. zukommen«.

Weshalb könnte denn eine doppelte Bindung nur zu Stande kommen, wenn die Base $C_{10}H_9N$ eine Methylgruppe enthält? Würde nicht hierzu das Vorhandensein einer Methylengruppe vollkommen genügen, und konnten den beschriebenen Verbindungen nicht ebensogut die Formeln $(C_9H_7N)C::=CHC_6H_5$; $(C_9H_7N)CBr-CHBrC_6H_5$ u. s. w. zukommen? Der Schluss, durch welchen Wallach und Wüsten das Vorkommen einer Methylgruppe in der Base $C_{10}H_9N$ ableiten, ist also ganz evident ein Trugschluss.

Wir bemerken zum Schluss, dass das Chinaldin und das Picolin auch mit andern Säureanhydriden, ferner mit Säureimiden, z. B. Phtalimid, und mit Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, Condensationsprodukte liefern. Die Anzahl der auf diesem Wege darstellbaren Verbindungen ist eine sehr grosse, die Untersuchung der hauptsächlichsten Repräsentanten unter ihnen wird voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Wir dürfen aber wohl die Bitte aussprechen, dass das Studium dieser Condensationen vorläufig uns überlassen bleiben möge.

Berlin, October 1883.

¹⁾ Pt = 198.

467. E. Börnstein: Ueber Anthracencarbonsäure aus Methylanthrachinon.

(Eingegangen am 27. October.)

Im Anschlusse an eine früher¹⁾ mitgetheilte Untersuchung über Methylanthrachinon und Derivate desselben habe ich einige Versuche mit der von diesem sich ableitenden Anthracencarbonsäure ausgeführt. Dieselbe wurde aus dem Methylanthrachinon dargestellt durch Oxydation der Methylgruppe und darauf folgende Ersetzung der zwei die Chinonnatur bedingenden Sauerstoffatome in der entstandenen Anthrachinoncarbonsäure durch eben so viele Wasserstoffatome. Die erste dieser Operationen, Ueberführung des Methylanthrachinons in die entsprechende Carbonsäure, war früher durch Chromsäure in essigsaurer Lösung bewerkstelligt worden, zur Ausführung in grösseren Mengen erwies sich nach einer Reihe von Versuchen — unter denen z. B. bei Anwendung von Kaliumpermanganat kaum nachweisbare Mengen der Säure entstanden — das Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als vortheilhaftestes Hilfsmittel. Dabei ergaben sich bei Einhaltung folgender Vorschrift die besten Resultate: 1 Theil des Rohchinons, des früher beschriebenen »Fabrikationsproduktes, aus Alkohol krystallisirt«, wurde fein zerrieben in 6 Theile concentrirter Schwefelsäure eingerührt, durch Zusatz von 1 Theil Wasser wieder ausgefällt und in diesen homogenen Brei $2\frac{1}{2}$ Theile gepulvertes Kaliumbichromat in kleinen Mengen eingetragen. Die Reaction ist sehr heftig und von so starker Wärmeentwicklung begleitet, dass die Masse ununterbrochen umgerührt werden muss; erst zum Schlusse, nach Zusatz des Chromats, erwärmt man noch einige Zeit auf etwa 110—120° und arbeitet noch gut durch, nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Wasser. Nach dem Erkalten wird ausgewaschen und mit verdünnter Ammoniaklösung ausgekocht. Dabei filtrirt man jedes Mal erst, wenn der Geruch nach freiem Ammoniak verschwunden ist, da die Alkalisalze der Anthrachinoncarbonsäure in alkalischen Flüssigkeiten kaum löslich sind. Aus dem angesäuerten Filtrat erhält man dann die Säure als rein weisse Fällung in Mengen bis zu 30 pCt. des angewandten Rohmaterials; der in Ammoniak unlösliche Rest ist ein Gemisch von Anthrachinon und Methylanthrachinon. Bei Verarbeitung eines weniger gereinigten Produktes derselben Fabrikation ergab sich etwa nur die halbe Ausbeute an Säure, der zudem noch andere, wahrscheinlich homologe Verbindungen beigemischt waren, wie sich bei der weiteren Verarbeitung herausstellte.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1820.

Zur Reduktion übergiesst man die Säure mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt in kleinen Portionen mindestens das doppelte Gewicht der angewandten Säure an Zinkstaub hinzu. Bei guter Beschaffenheit dieses Reagens ist nach kurzer Zeit die ganze Menge der Säure umgewandelt und die anfangs unter starkem Aufschäumen carminroth gefärbte Lösung zeigt nach der Filtration im durchfallenden Lichte nur noch dunkelgelbe Färbung, daneben stark blaue Fluorescenz. Der nun durch eine Mineralsäure erzeugte, sehr voluminöse, gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt und aus diesem scheidet sich dann die Anthracencarbonsäure in kleinen gelben Blättchen ab, die in der Kälte schwer, in der Wärme leichter sich lösen und der Lösung eine sehr schöne, intensiv blaue Fluorescenzfarbe verleihen. Die Säure löst sich auch in Eisessig, wenig in Chloroform, kaum in Benzol und Schwefelkohlenstoff; ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 280° (gef. $275-276^{\circ}$ uncorr.); sie sublimirt unzersetzt in kleinen Blättchen und Nadeln; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Baryumsalz ist fast völlig unlöslich, Metallsalze geben unlösliche Niederschläge.

Der Aethyläther, durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit gasförmiger Salzsäure hergestellt, krystallisirt in weissen Blättchen mit blauem Fluorescenzschimmer und zeigt den Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$. Demnach ist diese Säure identisch mit der von Liebermann und Bischof¹⁾ durch Destillation des anthrachinon-sulfosauren Natriums mit Blutlaugensalz erzeugten dritten Anthracencarbonsäure, in der die Entdecker für das Carboxyl die gleiche Stellung nachwiesen, welche das Hydroxyl im Oxyanthrachinon einnimmt; und in Uebereinstimmung hiermit befinden sich auch meine früheren Beobachtungen über die hier zu Grunde liegende Anthrachinoncarbonsäure.

Die dunkel gefärbte alkoholische Mutterlange von der Anthracencarbonsäure enthält noch als nicht ganz vermeidbare Nebenprodukte dem Anthranol und Hydroanthranol entsprechende Zwischenstufen zwischen der Anthrachinon- und Anthracencarbonsäure, wie sich leicht an der Rothfärbung dieser Substanzen erkennen lässt, wenn man sie mit Wasser ausfällt und mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt. Zugleich dient diese Reaction am besten zur Prüfung der Anthracencarbonsäure, deren Reinheit aus dem Ausbleiben der Rothfärbung sich ergibt. Andererseits fand sich auch bei dem abfiltrirten Zinkstaub noch organische Substanz vor, die sich durch ihr Verhalten gegen Natronlauge und Zinkstaub einerseits, alkoholische Pikrinsäurelösung andererseits als ein durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstandenes Gemisch von Anthracen und seinen Oxydationsprodukten auswies.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 47.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurden die folgenden Derivate derselben dargestellt:

Chlorid der Anthracencarbonsäure. Gleiche Gewichtstheile der Säure und von Fünffachchlorphosphor, gut gepulvert und gemischt, reagiren bei gelinder Erwärmung unter Verflüssigung auf einander; man erhitzt vorsichtig, so lange noch Salzsäure entweicht, lässt dann erstarren, zieht aus der zerriebenen Masse die Phosphorverbindungen mit Petroläther aus und löst in Benzol. Dabei entsteht eine gelbe Lösung, die im auffallenden Lichte eine prachtvolle und höchst intensive grüne Fluorescenz zeigt und beim Verdunsten das Chlorid in Form gelber weicher Warzen und Krusten zurücklässt. Dasselbe ist wie in Benzol auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol leicht löslich und von einer für ein Säurechlorid bemerkenswerthen Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, da es erst beim Kochen sein Chlor leicht mit Wasser austauscht. Erhitzt man eine kalt bereitete alkoholische Lösung dieses Chlorids auf den Siedepunkt, so schlägt die grüne Fluorescenzfarbe momentan in blau um, eine Farbenerscheinung, welche die innerhalb der Lösung vor sich gehende Umsetzung des Chlorids in den Aether in frappanter Weise zu beobachten gestattet. Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9OCl$
Cl	14.00	14.76 pCt.

Amid der Anthracencarbonsäure. Wird durch eine Lösung des Chlorids in Benzol ein Strom gasförmigen Ammoniaks geleitet, so bildet sich rasch ein feiner, weisslicher Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser von nebenbei entstandenem Salmiak befreit und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung fast vollständig in Form glänzender, schwach gelb gefärbter Blättchen aus; dieselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer löslich in Alkohol; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren feine, gelbe Nadelchen, beide Formen haben den gleichen Schmelzpunkt bei $293-295^{\circ}$. Diese auch wieder relativ beständige Verbindung erleidet durch wiederholte Einwirkung siedender Essigsäure Zersetzung; beim Kochen mit Natronlauge wird leicht unter Ammoniakentwicklung die Säure wieder zurückgebildet:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$
N	5.95	6.33 pCt.

Hydrüre der Anthracencarbonsäure. Unter der Einwirkung von Natrium-Amalgam sowie von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor addirt die Säure leicht Wasserstoff und bildet so eine Reihe von Derivaten, deren Trennung sich wegen der sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nur sehr unvollkommen durchführen lässt. Nachgewiesen

wurden die Additionsprodukte der Säure mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff.

Wird die Säure mit Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade mit Natrium-Amalgam unter zeitweiligem Zusatze von Essigsäure zur Abstumpfung der starken Alkalität reducirt, so ist die Lösung nach mehrtägiger Einwirkung fast entfärbt und wird auch durch Säuren nicht mehr gelb, sondern farblos gefällt. Man trennt nun die Lösung vom Quecksilber, destillirt sie zur Hälfte ab, säuert an und reinigt den filtrirten Niederschlag zunächst durch Auflösen in warmer Sodalösung und Ausfällen mit Säure, dann durch fraktionirtes Krystallisiren aus Alkohol, indem man die alkoholische Lösung in der Kälte bis zur Trübung mit Wasser versetzt, durch Erwärmen wieder klärt und die beim Erkalten sich bildenden Krystallisationen von der Mutterlauge trennt. Durch mehrfach wiederholte Durchführung dieses Verfahrens lässt sich zunächst als schwerer löslich eine Säure abscheiden, die in sternförmig gruppirten, farblosen Blättchen krystallisirt, sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löst und in Lösung wie im trockenen Zustande schwach blau fluorescirt. Sie giebt leicht lösliche Alkalisalze und schwerlösliche Niederschläge mit den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle; ihr Schmelzpunkt liegt bei 203° . Nach der Analyse erweist sich die Verbindung als das Dihydrür der Anthracencarbonsäure:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80.40	80.35 pCt.
H	5.53	5.35 »

Als leichter löslich fand sich daneben noch eine zweite Verbindung, die in farblosen, glänzenden, rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt $164-165^{\circ}$ krystallisirt, keine Fluorescenz zeigt und bei der Analyse für das Tetrahydrür stimmende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.51	79.65 pCt.
H	6.00	6.20 »

Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und amorpher Phosphor reagiren erst bei einer Temperatur von $220-230^{\circ}$ auf die Anthracencarbonsäure. Nach dreistündiger Einwirkung enthält das unter starkem Druck sich öffnende Rohr strahlig-krystallinische Massen, die abfiltrirt, durch Alkohol vom unveränderten Phosphor, durch schweflige Säure von Jod und durch Auflösen in Alkalicarbonat von einer kleinen Menge nicht saurer Bestandtheile befreit, sich wieder als ein Gemisch mehrerer, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Verbindungen darstellt. Wendet man hierauf die oben beschriebene Trennungsmethode durch fraktionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol an, so erhält man als schwerstlöslichen Bestandtheil eine Säure

vom Schmelzpunkt 232°, die aus Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in feinen, farblosen Nadeln, aus Alkohol in warzigen Aggregaten krystallisiert und in Lösung noch eine geringe, blaue Fluorescenz zeigt. Die Analyse weist auf ein Hexahydrid hin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$
C	78.71	78.95 pCt.
H	6.93	7.02 »

Die hier bemerkbare Abweichung von der sonstigen Regel, dass wasserstoffreichere Verbindungen einen niedrigeren Schmelzpunkt zu zeigen pflegen wie die entsprechenden wasserstoffärmeren, könnte vielleicht in der Annahme eine Erklärung finden, dass in dieser Verbindung die hinzugeetretenen Wasserstoffatome andere Stellen besetzen, als in den vorhergehenden.

Die folgenden Krystallfraktionen zeigten Schmelzpunkte, die zwischen 150 und 200° schwankten, und schienen noch ebenfalls die Tetrahydroverbindung zu enthalten.

Diese Versuche, deren Ergebnisse ich trotz ihrer geringen Vollständigkeit zu veröffentlichen mich veranlasst sehe, wurden der Hauptsache nach im organischen Laboratorium der hiesigen technischen Hochschule ausgeführt.

Berlin, im October 1883.

468. Julius Thomsen: Lösungswärme und Hydratwärme der alkalischen Erden und der Alkalien.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als eine Ergänzung zu meinen schon bekannten Untersuchungen über die Bildungswärme der alkalischen Erden und der Alkalien habe ich die Lösungswärme dieser Körper gemessen. Eine solche Messung war wohl schon vorher von Berthelot durchgeführt (Ann. chim. phys. [5] 4, pag. 513, 531), aber aus der etwas mangelhaften Beschreibung der Versuche scheint hervorzugehen, dass besonders in der Untersuchung über die alkalischen Erden die Gegenwart von Kohlensäure in den benutzten Präparaten nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Die Gegenwart von selbst einer geringen Menge Kohlensäure übt aber, wenn dieselbe nicht genau berücksichtigt wird, einen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat, da dasselbe auf indirektem Wege gewonnen wird. Um z. B. die Lösungswärme des

wasserfreien Baryumoxyds zu bestimmen, wird die Wärmetönung beim Lösen desselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemessen und mit der Neutralisationswärme des Baryts in wässriger Lösung verglichen; der Unterschied der beiden Werthe giebt alsdann die Lösungswärme des Baryumoxyds, wenn das benutzte Oxyd rein, d. h. frei von Kohlensäure und Wasser gewesen ist. Hr. Berthelot titrirt die entstandene Lösung und schliesst aus dem Resultat auf die Reinheit des benutzten Körpers; aber in dieser Weise wird die Bestimmung des Gehalts an Kohlensäure nur eine höchst ungenaue. Die unvermeidliche Gegenwart von Kohlensäure übt aber einen sehr beträchtlichen Einfluss auf die Lösungswärme aus. Denn während ein Molekül Baryumoxyd beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $\text{HCl} + 100\text{H}_2\text{O}$ eine Wärmeentwicklung von 62410° zeigt, wird ein Molekül Baryumcarbonat nur 6080° entwickeln, wenn es in derselben Säure gelöst wird; der Unterschied beträgt 56334° , und folglich wird eine Gegenwart von nur einem Procent Kohlensäure im gelösten Baryt eine um etwa 5600° geringere Lösungswärme geben; noch grösser wird der Einfluss werden, wenn die entbundene Kohlensäure nicht vom Lösungsmittel zurückgehalten wird. Eine genaue Berücksichtigung des Gehalts an Kohlensäure ist deshalb durchaus nothwendig.

In meinen Versuchen wurde die Kohlensäure direkt bestimmt; sie wurde in üblicher Weise aus dem zu untersuchenden Körper durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und anhaltendes Sieden der Flüssigkeit ausgetrieben, von Kalihydrat absorbirt und dem Gewichte nach bestimmt. Wie gross der Einfluss der Kohlensäure auf die zu berechnende Lösungswärme ist, geht daraus hervor, dass meine Untersuchung für die Lösungswärme von 1 Molekül reines Baryumoxyd 34520° giebt, während Hr. Berthelot ohne Berücksichtigung der Kohlensäure nur 27880° findet, d. h. einen um 6640° geringeren Werth; der Unterschied entspricht einem Gehalt von etwa einem Procent Kohlensäure in dem von Hrn. Berthelot untersuchten Baryumoxyd.

Das Detail meiner Versuche befindet sich im bald erscheinenden dritten Bande meiner »Thermochemischen Untersuchungen«, S. 253 ff.; hier werde ich nur die erreichten Resultate mittheilen, und zur Vergleichung stelle ich die von Hrn. Berthelot gefundenen daneben:

Lösungswärme der Anhydride und der Hydrate.

Reaktion	Thomsen	Berthelot
(Ba O, Aq)	34520°	27880°
(Sr O, Aq)	29340°	26800°
(Ca O, Aq)	18330°	18100°
(Ba O ₂ H ₂ , Aq)	12260°	10260°
(Sr O ₂ H ₂ , Aq)	11640°	9600°
(Ca O ₂ H ₂ , Aq)	2790°	3000°
(KOH, Aq)	13290°	12460°
(Na OH, Aq)	9940°	9780°
(Ba O ₂ H ₂ · 8H ₂ O, Aq)	— 15210°	—
(Sr O ₂ H ₂ · 8H ₂ O, Aq)	— 14640°	—

Wärmetönung der Hydratbildung.

Reaktion	Thomsen	Berthelot
(Ba O, H ₂ O)	22260°	17620°
(Sr O, H ₂ O)	17700°	17200°
(Ca O, H ₂ O)	15540°	15100°
(Ba O ₂ H ₂ , 8H ₂ O)	27470°	—
(Sr O ₂ H ₂ , 8H ₂ O)	26280°	—

Man sieht, dass die beiden Untersuchungen fast dieselben Werthe für Kalk und Kalkhydrat gegeben haben, selbstverständlich, weil Kalk leicht rein darstellbar ist. Auch die Alkalien zeigen nur geringe Unterschiede, denn für diese wird die Lösungswärme direkt gemessen, so dass ein Gehalt an Kohlensäure oder Wasser nur einen geringeren Einfluss ausübt. Dagegen treten die Abweichungen stark hervor in den Untersuchungen mit Strontian und Baryt.

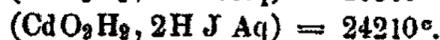
Für das krystallisirte wasserhaltige Barythydrat und Strontianhydrat giebt Hr. Berthelot die Formel BaO₂H₂ + 9H₂O und SrO₂H₂ + 9H₂O; meine Untersuchungen führen zweifellos zur Formel BaO₂H₂ + 8H₂O und SrO₂H₂ + 8H₂O und die von Hrn. Berthelot gefundene Lösungswärme — 14200° und — 15000° ist also nicht mit der von mir bestimmten direkt vergleichbar.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

469. Julius Thomsen: Zur Charakteristik des Kadmiumoxyd.
(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure haben dargethan, dass diese drei Säuren mit Natronhydrat in wässriger Lösung gleich grosse Neutralisationswärme zeigen. Zu einem gleichen Resultate führten Versuche mit Baryt, Magnesia, Zinkoxyd und Kupferoxyd, auch diese Basen entwickeln bei der Neutralisation der drei Säuren so übereinstimmende Wärmemengen, dass man sie als gleich gross ansehen darf.

Kadmiumoxyd unterscheidet sich aber von den Basen der Magnesiareihe sowohl durch mehrere seiner chemischen Eigenschaften, als durch seine Neutralisationswärme. Meine im dritten Bande der »Thermochemischen Untersuchungen« S. 279 ff. mitgetheilten Untersuchungen über die Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds zeigen, dass dasselbe mit Jodwasserstoffsäure eine grössere Neutralisationswärme als mit Bromwasserstoffsäure und nach dieser eine grössere als mit Chlorwasserstoffsäure giebt. Die erhaltenen Zahlenwerthe sind:



Durch dieses Verhalten unterscheidet sich Kadmiumoxyd scharf von den Oxyden der Magnesiareihe und nähert sich den schweren Metallen, von Blei und Quecksilber, wo ein ähnlicher, aber noch stärker hervortretender Unterschied in der Neutralisationswärme dieser drei Säuren beobachtet wird.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

470. Julius Thomsen: Verbrennungswärme und Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids und des Carbonylsulfids.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffsulfids wurde schon von Favre und Silbermann untersucht; sie fanden (Ann. chim. phys. (3) 34, 450) für den flüssigen Körper 258400°, doch war bei diesen Versuchen keine Rücksicht auf die Bildung geringer Mengen von Schwefeltrioxyd genommen; auf den gasförmigen Zustand des Körpers berechnet, wird der gefundene Werth 264800°. Spätere Versuche von Hrn. Berthelot (l. c. (5) 23, 209) gaben, ebenfalls auf den gasförmigen Zustand des Körpers berechnet und mit Berücksichtigung der gebildeten Menge Schwefeltrioxyd, den Werth 253300°.

Meine über diesen Gegenstand publicirten Versuche (»Thermochemische Untersuchungen« Bd. II, S. 375 ff.) geben dagegen, bei völliger Berücksichtigung des gebildeten Schwefeltrioxyds, den Werth 265130°, der 4—5 pCt. höher als der von Hr. Berthelot gefundene ist; die Ursache des Unterschiedes ist in der benutzten Methode begründet.

Hr. Berthelot arbeitet nach der Explosionsmethode; ein geringes Gewicht von Kohlenstoffsulfid, etwa 0.14 g, wird durch Sauerstoff in den gasförmigen Zustand versetzt und explodirt. Nur die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds wird durch Titrirung mit Jod gemessen, nicht aber die Menge der gebildeten Kohlensäure und auch nicht die des Trioxyds, so dass die Untersuchung durchaus keine Bürgschaft für die Art der Verbrennung darbietet; denn was garantirt wohl dafür, dass nicht einige Milligramm des Körpers der Oxydation entgangen sind, oder dass nicht eine partielle Verbrennung stattgefunden hat? Sehr bezeichnend ist in dieser Beziehung die Angabe Berthelot's, dass 17—33 pCt. der ganzen Schwefelmenge sich nicht als Schwefeldioxyd nachweisen lässt, und bringt derselbe die fehlende Menge als Trioxyd in die Berechnung hinein. Bei meinen Versuchen wurden nur 2—6 pCt. Schwefeltrioxyd gebildet, und scheinen deshalb jedenfalls die Bedingungen für eine normale Verbrennung im Explosionscalorimeter Berthelot's höchst ungünstig gewesen zu sein.

Bei meinen Versuchen wurden sämtliche Verbrennungsprodukte: Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, bestimmt. Die Versuche wurden mit meinem gewöhnlichen Verbrennungscalorimeter durchgeführt. Das Kohlenstoffsulfid wurde als Dampf in trockenem Sauerstoff verbrannt (vergl. diese Berichte XV, 2996); der grösste Theil des gebildeten Schwefeltrioxyd verdichtete sich im Verbrennungsraum und in der 2.8 m langen Spiralaröhre; der Rest wurde mit den übrigen gasförmigen Produkten zum Absorptionsapparat geführt, wo Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Kohlensäure besonders bestimmt wurden (vergl. Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 376).

In 4 Verbrennungsversuchen war das Gewicht der gebildeten Kohlensäure 3.7870 g; da für jedes Molekül Schwefelkohlenstoff ein Molekül Kohlensäure und zwei Moleküle Schwefligsäure bei der normalen Verbrennung entstehen sollten, so entspricht das gefundene Gewicht Kohlensäure 11.017 g Schwefeldioxyd. Nun wurde gefunden

im Absorptionsapparat	10.487 g SO ₂ = 10.487 g Schwefeldioxyd
	0.100 » SO ₃ = 0.080 »
im Calorimeter	0.556 » SO ₃ = 0.445 »
	Summa = 11.012 g Schwefeldioxyd.
Gebildet wurden	3.7870 g CO ₂ = 11.017 g Schwefeldioxyd.

Diese Zahlen zeigen erstens eine völlige Uebereinstimmung zwischen dem Gewichte des verbrannten Körpers, man mag es aus dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure oder der Schwefeloxyde berechnen, was eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffsulfids beweist; und zweitens geht aus denselben hervor, dass nur 4.8 pCt. der ganzen Schwefelmenge sich durch die Verbrennung zu Trioxyd oxydiren, während 95.2 pCt. Schwefeldioxyd bilden.

Nach in dieser Weise angestellten Versuchen wird die Wärmetönung der normalen Verbrennung des Kohlenstoffsulfids als Dampf bei 20° C. zu Kohlensäure und Schwefeldioxyd für 1 Molekül Schwefelkohlenstoff:

$$(\text{CS}_2 : \text{O}_6) = 265130^\circ,$$

und daraus folgt dann in bekannter Weise die Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids als gasförmiger Körper bei 20° C.:

$$(\text{C}, \text{S}_2) = -26010^\circ,$$

wenn die Bildung desselben aus rhombischem Schwefel und amorphem Kohlenstoff, dessen Verbrennungswärme 96960° ist, stattfindet.

In ähnlicher Weise wurde nun auch die Verbrennungswärme des Carbonylsulfids, COS, bestimmt. Die Darstellung des Körpers geschah direkt aus Schwefel und Kohlenoxyd, und aus dem gebildeten Produkte wurde durch alkoholische Kalilösung äthylmonosulfocarbonsaures Kali dargestellt, durch Krystallisation gereinigt und durch Chlorwasserstoff zersetzt. Die Verbrennungswärme war

$$(\text{COS} : \text{O}_3) = 131010^\circ,$$

und folgt daraus dann die Bildungswärme des Carbonylsulfids

$$(\text{C}, \text{O}, \text{S}) = 37030^\circ.$$

Der Werth weicht um etwa 14200° von dem von Hrn. Berthelot auf nassem Wege gefundenen ab. Wird von demselben die Bildungswärme des Kohlenoxyds oder 29000° abgezogen, so findet man

$$(\text{CO}, \text{S}) = 8030^\circ$$

für die Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigem Carbonylsulfid aus Kohlenoxyd und rhombischem Schwefel (für diese Reaktion fand Berthelot — 6200°). Die Körper verbinden sich also mit Wärmeentwicklung, die bei einer Temperatur, wo der Schwefel als Dampf zugegen ist, den Werth von 12040° erreicht; und dadurch erklärt sich auch die Leichtigkeit, mit welcher Kohlenoxyd und Schwefeldampf sich direkt mit einander verbinden.

Die Untersuchung hat also folgende Werthe für die Verbrennungswärme und die Bildungswärme des dampfförmigen Kohlenstoffsulfids und des Carbonylsulfids bei etwa 20° C. gegeben:

Reaktion	Verbrennungswärme	Reaktion	Bildungswärme
(C S ₂ : O ₆)	265130°	(C, S ₂)	- 26010°
(C OS: O ₃)	131010°	(C, O, S)	+ 37030°
—	—	(CO, S)	+ 8030°

Für flüssiges Kohlenstoffsulfid wird die Verbrennungswärme um 6400° geringer und die Bildungswärme um 6400° grösser sein als für den Körper im gasförmigen Zustande. Bemerkenswerth ist es, dass die Verbrennungswärme des Carbonylsulfid sehr nahe die Hälfte derjenigen des Kohlenstoffsulfids ist und dass deshalb auch die Bildungswärme desselben sehr nahe den mittleren Werth zwischen derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenstoffsulfids erhält.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

471. Julius Thomsen: Bildungswärme der Oxychloride des Kohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Carbonylchlorid, COCl₂. Die Bildungswärme des Carbonylchlorid wurde auf zweierlei Weise gemessen, erstens durch die Wärmetönung bei der Verbrennung desselben in Sauerstoff und Wasserstoff (vergl. Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 362), zweitens durch die Wärmetönung der Zersetzung des Körpers mit Kalihydrat in wässriger Lösung. Die beiden Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten:

$$(C, O, Cl_2 = \begin{cases} 54650^\circ \text{ Verbrennung} \\ 55620^\circ \text{ Zersetzung durch Kalilösung.} \end{cases}$$

Bei der Schwierigkeit dieser Untersuchung war keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten; der Mittelwerth ist 55140°. Wird die Bildungswärme des Kohlenoxyds oder 29000° von diesem Werthe abgezogen, so findet man

$$(CO, Cl_2) = 26140^\circ,$$

d. h. das Kohlenoxyd und Chlor verbinden sich unter einer Wärmeentwicklung von 26140° (für diese Reaktion fand Hr. Berthelot nur 18800°). Aus diesen Werthen berechnet man leicht, dass die Wärmetönung der Zersetzung des Carbonylchlorids durch Wasser

$$(COCl_2, Aq) = 57970^\circ$$

beträgt, wenn die Produkte Kohlensäure und Chlorwasserstoff als wässrige Lösungen resultiren.

Phosphoroxychlorid, POCl_3 . Die Bildungswärme desselben folgt aus der Wärmetönung der Zersetzung des Körpers durch Lösen in Wasser; für letztere fand ich

$$(\text{POCl}_3, \text{Aq}) = 72190^\circ;$$

durch die Zersetzung entsteht eine wässrige Lösung von Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure, und in bekannter Weise findet man aus der beobachteten Zersetzungswärme die Bildungswärme des Phosphoroxychlorids

$$(\text{P}, \text{O}, \text{Cl}_3) = 145960^\circ.$$

Da ferner die Bildungswärme des Phosphorchlorürs 75300° ausmacht, so findet man für die Bildung von Phosphoroxychlorid aus Phosphorchlorür und Sauerstoff

$$(\text{PCl}_3, \text{O}) = 70660^\circ;$$

die Oxydation des Phosphorchlorürs geschieht also unter sehr starker Wärmeentwicklung, während die Chlorirung desselben eine weit geringere Wärmeentwicklung zur Folge hat, nämlich:

$$(\text{PCl}_3, \text{Cl}_2) = 29690^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Oxychlorids aus dem Pentachlorid durch 1 Molekül Wasser wird aus der folgenden Formel berechnet:

$$(\text{PCl}_5 : \text{H}_2\text{O}) \dots = - (\text{P}, \text{Cl}_5) - (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P}, \text{Cl}_3, \text{O}) + 2(\text{H}, \text{Cl})$$

$16620^\circ \dots \dots = - 104990^\circ - 68360^\circ + 145960^\circ + 44000^\circ$,
sie beträgt also 16610° , wenn die Produkte flüssiges Oxychlorid und gasförmiger Chlorwasserstoff sind.

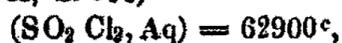
In gleicher Weise findet man für die Reaktion von 3 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid, wenn Chlorwasserstoffgas und flüssiges Phosphorsäurehydrat entstehen:

$$(\text{POCl}_3 : 3\text{H}_2\text{O}) = - (\text{P}, \text{O}, \text{Cl}_3) - 3(\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P}, \text{O}_4, \text{H}_3) + 3(\text{H}, \text{Cl})$$

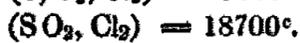
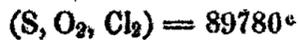
$15040^\circ \dots \dots = - 145960^\circ - 205080^\circ + 300080^\circ + 66000^\circ$;
die Wärmetönung beträgt demnach 15040° ; wenn dagegen krystallisiertes Phosphorsäurehydrat sich bildet, wird die Wärmetönung um 2520° grösser.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . Auch für diesen Körper wird die Bildungswärme aus der Wärmetönung berechnet, welche die Zersetzung desselben durch Wasser begleitet. Das Sulfurylchlorid wird aber nur sehr langsam vom Wasser zersetzt, selbst bei heftigem Umrühren der Flüssigkeit erreicht die Temperatur im Laufe einer halben Stunde kein Maximum. Etwas schneller ist die Zersetzung, wenn anstatt Wasser eine Natronlösung benutzt wird, und hat Hr. Ogier diese Methode benutzt (*Compt. rend.* 94, 79 ff.). Da aber die Reaktionswärme bei der Zersetzung des Sulfurylchlorids durch Wasser schon beträchtlich ist, und da dieselbe etwa verdoppelt wird, wenn eine Natronlösung anstatt Wasser reagiert, so habe ich dieselbe nicht benutzt. Dagegen geht die Zersetzung durch Wasser schnell von statten, wenn dem Wasser etwas fein gepulvertes Jod zugesetzt wird. Durch dasselbe wird nämlich

die sphäroidale Form des Sulfurylchlorid aufgehoben; es findet eine innigere Berührung mit dem Wasser statt, und binnen etwa 5 Minuten ist die Reaction alsdann beendet. In dieser Weise fand ich (Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 311)



und aus diesem Werthe findet man dann für die Bildungswärme des Sulfurylchlorids



Hr. Ogier ist zu demselben Resultate gelangt, benutzt aber bei der Berechnung für die einzelnen Reactionen etwas abweichende Werthe.

Die Untersuchung hat also für die untersuchten drei Oxychloride folgende Werthe ergeben:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(C, O, Cl ₂) . .	55140°	(CO, Cl ₂) . . .	26140°	(COCl ₂ , Aq).	57970°
(P, O, Cl ₃) . .	145960°	(P Cl ₃ , O) . . .	70660°	(POCl ₃ , Aq).	72190°
(S, O ₂ , Cl ₂) . .	89780°	(SO ₂ , Cl ₂) . .	18700°	(SO ₂ Cl ₂ , Aq)	62900°

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1883.

472. Edv. Hjelt: Ueber die Identität der Isopropylbernsteinsäure mit Pimelinsäure aus Camphersäure.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Versuchen zur synthetischen Darstellung der Terebinsäure beschäftigt, habe ich auch die Isopropylbernsteinsäure dargestellt, um ihr Verhalten bei der Oxydation zu untersuchen. Es könnte hierbei Terebinsäure entstehen, wenn die jetzt angenommene Constitution dieser Säure die richtige ist. Es gelang mir indessen nicht, Terebinsäure auf diese Art darzustellen. Mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt, wurde ein Theil der Säure vollständig verbrannt, ein anderer Theil blieb unangegriffen. Eine andere Säure als die ursprüngliche war in der Lösung nicht zu finden. Mit concentrirter Salpetersäure (4:1) längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wurde die Säure nicht verändert.

Die vorrätliche Quantität an Isopropylbernsteinsäure habe ich angewandt, um ihre Eigenschaften mit denen der Pimelinsäure aus Camphersäure zu vergleichen, und dabei gefunden, dass die beiden Säuren identisch sind. Ueber die Isopropylbernsteinsäure haben früher

Roser¹⁾ und Waltz²⁾ Mittheilungen gemacht. Der erste behauptet, dass diese Säure von der Pimelinsäure verschieden ist; der letztere spricht sich darüber nicht bestimmt aus.

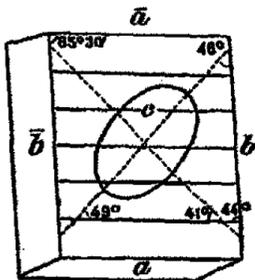
Zur Darstellung der Säure wandte ich, wie Waltz, die Malonsäureester-Methode an. Es wurde zuerst die Isopropyläthyltricarbonsäure und zwar im reinen Zustande erhalten. Waltz hat sie gemengt mit Äthyltricarbonsäure bekommen. Ihr Baryumsalz ist unlöslich. Behufs der Analyse habe ich sie erst in dieses Salz übergeführt und dann wieder abgeschieden. Sie schmilzt bei 145° unter Entwicklung von Kohlensäure und geht in Isopropylbernsteinsäure über. Diese Säure, welche sich leicht in Wasser und Äther löst, schmilzt, übereinstimmend mit den Angaben von Roser und Waltz, bei 114°. Bei stärkerem Erhitzen geht sie in Anhydrid über. Auch die Eigenschaften der Salze stimmen ganz mit denen der Pimelinsäure überein, sowie sie von Hlasiwetz und Grabowski und Kachler angegeben werden.

Das Calciumsalz fällt beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium als ein sandiges Pulver aus. Im Exsiccator getrocknet verlor das Salz beim Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4Ca$, und das Salz ist somit wasserfrei. (Roser giebt an, dass das Calciumsalz dieser Säure ein Molekül Wasser enthält.)

Das Baryumsalz, durch Absättigen der Säure mit Aetzbaryt bereitet, ist sehr leicht löslich und wird beim Eintrocknen der Lösung im Exsiccator als eine weiche, schaumige Masse erhalten.

Das Silbersalz ist löslich in viel Wasser.

Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Kupfersulfat einen spangrünen, mit Wismuthnitrat einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.



Ueber die Krystalle dieser Säure (aus Wasser erhalten) theilt Prof. Wiik folgendes mit:

»Die Krystalle bilden kleine triklinische Hexaëden, bestehend aus den Flächen a , b und c (100, 010, 001), bisweilen auch eine Domafläche $\bar{a}c$ (101). Folgende Winkelmessungen zeigen die Identität mit den von Ditscheiner und von Zepharo-

¹⁾ Diese Berichte XV, 295.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

vich (Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie, Abtheilung II, p. 331) gemessenen Pimelinsäure-Krystallen:

	Zepharovich.	Ditscheiner.
Flächen $c : b = 81^\circ$	$80^\circ 48'$	$80^\circ 24'$
» $c : a = 101^\circ$	$100^\circ 53'$	$101^\circ 30'$
» $c : \bar{a}c = 123^\circ 39'$	$123^\circ 29'$	—
Axen $a : b = 85^\circ 30'$	$85^\circ 22'$	—

Die Spaltbarkeit ist, wie auch von Zepharovich angegeben ist, parallel mit den a - und $\bar{a}c$ -Flächen. Die beiden optischen Auslöschungsrichtungen auf der c -Fläche neigen resp. 46° und 44° gegen die Kante $c : b$.

Die in dem Campher-molekül angenommene Isopropylgruppe ist also in der Pimelinsäure noch vorhanden, woraus zu schliessen ist, dass sie auch in der Camphersäure enthalten ist. Die Bildung der Isopropylbernsteinsäure aus Camphersäure erklärt sich am Besten aus der von Kekulé angenommenen Constitution dieser Säure.

Nachschrift.

Vorstehender Aufsatz war schon abgesandt, als ich das letzte Heft der Annalen der Chemie in die Hände bekam. Aus einem darin publicirten Aufsatz von Roser sehe ich, dass er, betreffend die Isopropylbernsteinsäure, zu denselben Resultaten, wie ich, gelangt ist. Die oben mitgetheilte krystallographische Untersuchung der Säure ist indessen eine neue Bestätigung der Identität dieser Säure mit Pimelinsäure.

Die frühere kurze Notiz von Roser über Isopropylbernsteinsäure (diese Berichte XV, 295) liess mich glauben, dass er sich mit dem Gegenstand nicht weiter beschäftigte. Sonst hätte ich diese Untersuchung nicht ausgeführt.

Helsingfors, den 21. October 1883.

478. Edv. Hjelt: Ueber Reduktion von Brenzweinsäurechlorid.
(Eingegangen am 22. October.)

Durch Reduktion von Succinylchlorid hat Saytzeff¹⁾ bekanntlich das einfachste Lacton, Butyrolacton, dargestellt. Es war zu vermuthen, dass die Chloride der substituirten Bernsteinsäuren, welche ja auch leicht in Anhydride übergehen, bei analoger Behandlung Lactone geben. Ich versuchte die Reaktion an dem Chlorid der Brenzweinsäure auszuführen und erhielt in der That ein Lacton. Wegen geringer Ausbeute habe ich es indessen nicht ganz rein erhalten können. Da ich die Untersuchung nicht fortzusetzen gedenke, will ich jedoch hierüber eine kurze Mittheilung machen.

Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brenzweinsäure dargestellt und von Phosphoroxychlorid durch fraktionirte Destillation befreit. Es bildet ein farbloses Oel, welches bei 190–195° siedet. Mit Wasser setzt es sich allmählich in Brenzweinsäure um.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6O_2Cl$
Cl	41.71	42.01 pCt.

Das Chlorid wurde nach Saytzeff's Methode in Aetherlösung mit Eisessig und Natriumamalgam behandelt. Die Aetherauszüge wurden verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Kaliumcarbonat von etwas Essigsäure befreit. Dann wurde wieder mit Aether ausgezogen. Das erhaltene neutrale Oel siedete, nach dem Trocknen mit geglühter Potasche, grösstentheils bei 203–205°. Die Verbrennungen der Oele dieser Hauptfraktion gaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_2$
C	58.75	58.3	60 pCt.
H	8.28	8.31	8 „

Der Körper war somit nicht ganz rein. Die geringe Ausbeute (aus ungefähr 50 g Chlorid war nur 2–3 g neutrales Oel erhalten) erlaubte nicht eine weitere Reinigung. Das Oel besitzt Lactongeruch und löst sich in 5–6 Theilen Wasser. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt es nicht. Mit Barytwasser gekocht giebt es ein gummiartiges Baryumsalz. Dieses wurde behufs Analyse bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5O_2)_2Ba$
Ba	36.52	36.92 pCt.

Es ist wohl anzunehmen, dass die lactongebenden Chloride analog dem Phtalylchlorid constituirt sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 258.

474. Heinrich Killian: Ueber ein neues Saccharin aus
Milchzucker.

(Eingegangen am 23. October.)

Nach Cuisinier¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker und auf Maltose das Kalksalz eines Lactons, welches ebenso wie das von Peligot entdeckte Saccharin die Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzt, aber ganz andere Eigenschaften zeigt als dieses, und deshalb von Cuisinier als Isosaccharin bezeichnet wird.

Nachdem ich die Untersuchung des Saccharins²⁾ beendigt hatte, wollte ich die Constitution des Isosaccharins in ähnlicher Weise aufzuklären versuchen und stellte mir deshalb eine grössere Quantität dieser prachtvoll krystallisirenden Substanz dar. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt; heute möchte ich nur über ein neues Saccharin berichten, welches ich gelegentlich der Darstellung des Isosaccharins auffand.

Ich löste zu letzterem Zwecke je 1 kg Milchzucker in 9 L Wasser, versetzte die kalte Lösung mit 450 g Kalkhydrat und liess sie unter häufigem Umschütteln 6 Wochen stehen. Hierauf wurde die über dem gebildeten Niederschlage stehende klare, braunrothe Flüssigkeit mittelst Heber abgezogen, mit Kohlensäure gesättigt und zum Kochen erhitzt. Die filtrirte Lösung wurde bis auf ein Volum von circa 2 L eingedampft, wobei sich in reichlicher Menge isosaccharinsaurer Kalk ausschied, welcher nach völligem Erkalten und 24stündigem Stehen der Flüssigkeit auf ein Saugfilter gebracht und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug in der Regel 150—180 g lufttrocknes Kalksalz.

Eine Portion der von isosaccharinsauerm Kalk abfiltrirten Flüssigkeit war nun mehrere Monate in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt worden. Es hatte sich dann am Boden der Flasche eine Krystallkruste mit eigenthümlich wellenförmiger Oberfläche gebildet, während oben auf der Flüssigkeit eine Schimmelhaut entstanden war. Die Krystallkruste bestand aus einem Kalksalze, welches durch Waschen mit kaltem Wasser leicht von der anhaftenden dunklen Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser völlig gereinigt werden konnte. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in kochendem Wasser löst es sich dagegen bei anhaltendem Erhitzen in reichlicher Menge und krystallisirt beim Erkalten rasch wieder aus. Hierbei scheidet es sich häufig (namentlich so lange es

¹⁾ Moniteur scientifique 1882, 520.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 361.

noch ziemlich unrein ist) in Krusten ab, welche sich von den Gefässwänden losbiegen und zum Theil aus der Flüssigkeit herauswachsen. Das reine Salz krystallisirt entweder in isolirten, weissen Warzen oder in harten Krusten, welche die Form der Gefässwände haben und von diesen leicht loszulösen sind. Warzen wie Krusten bestehen aus mikroskopischen Prismen.

Das völlig reine, lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure sowie bei 100° nur unbedeutend an Gewicht, enthält aber doch Krystallwasser, welches bei 120—130° leicht entweicht.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3102 g verloren bei 130° 0.0256 g Wasser.
- II. 0.1539 g » » » 0.0129 g »
- III. 0.2984 g hinterliessen beim Glühen 0.039 g CaO¹⁾.
- IV. 0.118 g lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0.1417 g Kohlensäure und 0.071 g Wasser.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ca + 2H ₂ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	8.29	8.25	8.38	—	— pCt.
CaO	12.90	—	—	13.06	— »
C	33.17	—	—	—	32.71 »
H	5.99	—	—	—	6.66 »

Ausserdem wurden 2 Kalkbestimmungen in dem bei 130° getrockneten Salze gemacht:

- I. 0.1942 g lieferten 0.0276 g CaO.
- II. 0.1346 g » 0.019 g CaO.

CaO	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ca	Gefunden	
		I.	II.
	14.07	14.21	14.11 pCt.

Diese analytischen Resultate wiesen darauf hin, dass die fragliche Substanz das Kalksalz einer bisher unbekanntten Saccharinsäure sei²⁾.

Die Hauptmenge des Salzes wurde nun genau durch Oxalsäure zersetzt und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte farblose Flüssigkeit durch Eindampfen mässig concentrirt. Sie lieferte dann bei freiwilliger Verdunstung ziemlich grosse, farblose, schwach bitter schmeckende

¹⁾ Das lufttrockene und das wasserfreie Salz blühen sich bei der Zersetzung ausserordentlich stark auf.

²⁾ Der saccharinsaure Kalk wurde bisher überhaupt nicht in krystallisirter Form erhalten; der isosaccharinsaure Kalk krystallisirt in mikroskopischen Nadelchen ohne Krystallwasser und ist selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich.

Krystalle¹⁾, welche nach dem Trockenpressen völlig neutral reagierten. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

I. 0.1963 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.3226 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

II. 0.2227 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.366 g Kohlensäure und 0.1293 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.44	44.77	44.81 pCt.
H	6.17	6.46	6.42 »

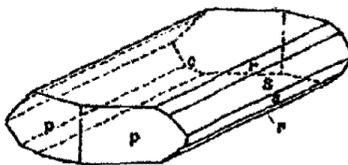
Die durch Zersetzung des Kalksalzes erhaltene Substanz ist demnach in der That ein Saccharin, das aber, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, ganz andere Eigenschaften besitzt als das Saccharin Peligot's oder das Isosaccharin Cuisinier's, weshalb ich es als Metasaccharin bezeichnen will.

Die krystallographische Untersuchung des Metasaccharins übernahm gütigst Hr. Prof. Haushofer; ich verdanke demselben folgende Mittheilung:

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.6236 : 1 : 8988.$$

Wasserhelle, nach der Basis tafelförmige Krystalle der Combination $\infty P.(c)$, $\infty P(p)$, $P \infty(r)$, $2 P \infty(s)$; an einigen Krystallen wurde auch $\infty \bar{P} \infty$ beobachtet. Sehr vollkommen spaltbar nach $\infty \bar{P} \infty$, ziemlich deutlich nach $\infty \bar{P} \infty$. — Axenebene $\infty \bar{P} \infty$, erste Mittellinie der Verticalaxe.



Gemessen	Berechnet
$r : r = * 96^{\circ} 6'$	— (oben)
$p : p = * 116^{\circ} 6'$	—
$s : s = 119^{\circ} 0'$	119 ^o 5' (oben)

Während das Saccharin sowie das Isosaccharin in wässriger Lösung das polarisirte Licht nach rechts drehen, ist das Metasaccharin linksdrehend; ich fand $[\alpha]_D = -48.4^{\circ}$ (für $p = 1.1099$; $p + q = 14.1462$; $d = 1.026$; $t = 14^{\circ} C.$; $l = 1 dm$ war $\alpha = -3.9^{\circ}$).

¹⁾ Die Krystallbildung wird sehr beschleunigt, wenn man einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase über Schwefelsäure verdunsten lässt und die hierdurch in kurzer Zeit erhaltene fasrige Krystallmasse in die Hauptlösung einwirft.

Das lufttrockene Metasaccharin beginnt bei 135° zu erweichen und ist erst bei 142° völlig geschmolzen; beim Erkalten krystallisirt es wieder und schmilzt dann bei wiederholtem Erhitzen zwischen 141° und 142°.

In kaltem Wasser ist das Metasaccharin leicht löslich; sein Löslichkeitsverhältniss dürfte zwischen dem des sehr leicht löslichen Isosaccharins und dem des schwieriger löslichen Saccharins stehen. Seine wässrige Lösung wird bei längerem Stehenlassen sauer, indem wahrscheinlich Metasaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, gebildet wird. In Alkohol ist das Metasaccharin leicht, in Aether äusserst schwer löslich. Beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung mit Aether geht nur sehr wenig Substanz in letzteren über.

Ebenso wie das Saccharin und das Isosaccharin liefert auch das Metasaccharin beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Metalloxyden oder Carbonaten die Salze der entsprechenden Saccharinsäure.

So erhielt ich durch Kochen der Lösung mit kohlensaurem Kalk ein Kalksalz, welches in Eigenschaften und Zusammensetzung völlig identisch war mit dem oben beschriebenen Salze. 0.1338 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0174 g oder 13.00 pCt. CaO. Berechnet für $(C_6H_{12}O_6)_2Ca + 2H_2O$ 12.90 pCt. CaO.

Beim Kochen der wässrigen Lösung des Metasaccharins mit kohlensaurem Kupfer färbt sich dieselbe grün. (Saccharin und Isosaccharin liefern blaue Kupfersalzlösungen.) Aus der mässig concentrirten Lösung scheiden sich schwach grün gefärbte Warzen ab, welche aus mikroskopischen, länglichen, an den Enden zugespitzten Blättchen zusammengesetzt sind.

0.2175 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0375 g oder 17.24 pCt. Kupferoxyd.

Demnach hätte das Salz die Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 2H_2O$, welche 17.32 pCt. Kupferoxyd verlangt. Ein Versuch, das Krystallwasser direkt zu bestimmen, misslang, da das Salz bis 110° nur einen Theil seines Wassers verliert, wenige Grade über 110° aber schon unter Zersetzung braun wird.

Die Lösung des metasaccharinsauren Bleis verdunstet an der Luft zu einem dicken Syrup, der beim Umrühren sofort krystallisirt.

Silbernitrat erzeugt in der kalten Lösung des metasaccharinsauren Kalks keinen Niederschlag; beim Kochen wird metallisches Silber ausgeschieden.

Ich habe mich ferner überzeugt, dass das Vorhandensein des metasaccharinsauren Kalks in jener Mutterlauge, in welcher ich ihn zuerst auffand, kein zufälliges war, dass derselbe vielmehr immer bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker entsteht. Nachdem ich einmal im Besitze von metasaccharinsaurem Kalk war, habe ich

wiederholt Milchzucker in der oben angegebenen Weise verarbeitet, die nach Abscheidung des isosaccharinsauren Kalks erhaltene Flüssigkeit noch etwas eingedampft und nach dem Erkalten mit einem Stückchen metasaccharinsauren Kalks versetzt: jedesmal begann nach einigen Tagen die Krystallisation und nach 2—3 Wochen hatte sich eine vollständige Krystallkruste gebildet, ohne dass sich die geringste Spur einer Schimmelbildung zeigte. Allerdings habe ich aus 1 kg Milchzucker bisher nicht mehr als 30 g Kalksalz erhalten.

Ich bin im Begriffe, eine eingehende Untersuchung des Metasaccharins durchzuführen.

München, den 21. October 1883.

475. D. Konowaloff: Ueber die Bildungswärme von
Pyrosulfurylchlorid.¹⁾

(Eingegangen am 24. October.)

Die Bildungswärme des Pyrosulfurylchlorids wurde aus der Zersetzungswärme dieser Substanz mittelst einer Kalilösung (1 Theil KHO auf 5 Theile Wasser) bestimmt. Etwa 2 g der Substanz wurden in einer Probiröhre, die unten in eine dünnwandige Kugel aufgeblasen worden war, abgewogen und in das Calorimeter, welches etwa 1200 g Wasser enthielt, getaucht. Darauf wurden 40—50 g der oben erwähnten Kalilösung, deren Temperatur und spezifische Wärme vorher bestimmt worden war, zu der Substanz rasch zugesetzt und das Gefäss wiederum verkorkt. Beim Schütteln des Gefässes verlief die Reaction in 3 bis 4 Minuten. Durch Anschlagen an den Boden des Calorimeters wurde das Gefäss zerschlagen und sein Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters vermischt.

Diese Versuche gaben für die Zersetzungswärme eines Grammes Pyrosulfurylchlorid die Zahlen:

1. Versuch	893.7 Cal.	} Mittel 896.2.
2. »	895.3 »	
3. »	896.3 »	
4. »	899.1 »	

Die Bestimmungen wurden in der Weise wiederholt, dass ich anstatt des Calorimeters einen Kolben, gefüllt mit etwa 600 g Kali-

¹⁾ Die Versuche sind im physikalischen Institut der Universität Strassburg i. E. ausgeführt worden.

lauge der obenerwähnten Concentration, anwandte. Dabei erhielt ich folgende Zahl als Mittel zweier Versuche: 901.8 Cal.

Aus der ersten mittleren Zahl wird für die Bildungswärme eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ berechnet: 188.2 Cal.

Um zu prüfen, ob die in dieser Berechnung angenommene Zahl für die Neutralisationswärme sich wirklich auf diejenigen Mengen H_2SO_4 und HCl , die nach der Gleichung:



gefordert werden, bezieht, wurde die Neutralisationswärme des durch Wasser zersetzten Pyrosulfurylchlorid bestimmt. Für ein Gramm $S_2O_5Cl_2$ wurde 418.3 Cal. und 420 Cal. erhalten, nach der Gleichung verlangen die bei der Zersetzung eines Grammes $S_2O_5Cl_2$ sich bildenden Säuren: 419 Cal.

Um die oben angeführte Zahl für die Bildungswärme des Pyrosulfurylchlorids auf den gasförmigen Zustand zurückführen zu können, habe ich auch die latente Verdampfungswärme für diesen Körper bestimmt. Die Verdampfungswärme ist bei $23.25^\circ = 68$ Cal. und die spezifische Wärme ist zwischen 18 und $80^\circ = 0.249$; zwischen 21 und $152^\circ = 0.254$, folglich ist die latente Verdampfungswärme gleich 35.12 Cal., oder für ein Molekül gleich 7.57 . Der kleine Werth für die latente Verdampfungswärme liefert ein neues Argument zu Gunsten derjenigen Dampfdichte, welche die Formel für $S_2O_5Cl_2$ fordert. Mit Hilfe dieser Zahl erhalten wir für die Bildungswärme eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ im Gaszustande 180.6 Cal. Die Bildung des $S_2O_5Cl_2$ aus SO_3 und SO_2Cl_2 wird daher von einer positiven Wärmetönung begleitet; nämlich die Reaktion, $SO_3 + SO_2Cl_2$, (alle Körper im Gaszustande genommen) giebt 6.9 Cal. Diese positive Wärmetönung steht im Einklange mit der Thatsache, welche von Michaelis ¹⁾ constatirt worden ist, d. h. jedes Mal beobachtet man nicht bei der Einwirkung eines Chlorids auf SO_3 die Bildung von SO_2Cl_2 , welches sogleich beim Entstehen ²⁾ sich mit noch einem Molekül SO_3 verbindet und $S_2O_5Cl_2$ giebt.

Diese Untersuchung wurde mit $S_2O_5Cl_2$ ausgeführt, dessen Reinheit sowohl durch die Analyse als auch durch die Dampfdichtebestimmung (welche in meinen früheren Notizen angeführt worden sind) bewiesen worden ist. Die Annahme der HH. Heumann und Köchlin ³⁾, dass die von mir gefundene höhere Dampfdichte, als die von ihnen später angegebene, durch eine Beimischung von SO_3 zu erklären,

¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1871, pag. 149.

²⁾ Herr G. Gustawson beobachtete die Bildung von SO_2Cl_2 bei der Einwirkung von BCl_3 auf SO_3 .

³⁾ Diese Berichte XI, 1625.

ist aller Bedeutung bar. Um die Differenz zwischen meinen Zahlen und den ihrigen für die Dampfdichte auf diese Weise zu erklären, muss man zulassen, dass ich bei der Chlorbestimmung einen Fehler von etwa 8 pCt. gemacht habe, einen solchen Fehler dürfen mit viel weniger Recht genaunte Herren mir zuschreiben, als ich, wenn ich bei ihrer Chlorbestimmung einen Fehler von 0.3 pCt. angenommen habe, um dadurch die Abweichung ihrer Zahlen von der theoretischen Dampfdichte durch Beimischung von Chlorsulfonsäure zu erklären.

St. Petersburg, den 8. October 1883.

478. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Dicarbonditetracarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 25. October.)

Zur Ergänzung unserer früheren Mittheilungen¹⁾ über den Dicarbonditetracarbonsäureester haben wir noch folgende nachträglich angestellte Versuche zu beschreiben.

1. Die Darstellung des Esters gelingt am sichersten, wenn man in einem Kolben am Rückflusskühler 19.4 g Chlormalonsäureester mit etwa 250 ccm wasser- und alkoholfreien Aethers vermenget und hierauf die berechnete Quantität von ganz fein geschnittenem Natrium etwa 20 Stunden lang einwirken lässt. Nachdem man alsdann den Aether abdestillirt und etwa noch vorhandenes Metall herausgenommen hat, versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser.

Dadurch wird der Dicarbonditetracarbonsäureester sofort krystallinisch ausgeschieden und kann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten werden. Die hierbei erzielte Ausbeute betrug stets zwischen 7—8 g, das ist etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

2. Zersetzung des Esters durch Erhitzen mit Salzsäure. Während der Dicarbonditetracarbonsäureester sich mit Alkalien ausserordentlich leicht verseifen lässt, wird er selbst beim längeren Kochen von Salzsäure nicht angegriffen. Erst als wir in einer zugeschmolzenen Röhre 3 g Ester mit 15 ccm Weingeist und 10 ccm rauchender Salzsäure anfangs bei 150° und später auf 190° so lange erhitzten, bis beim Oeffnen des Rohrs keine Entwicklung von Kohlensäure und

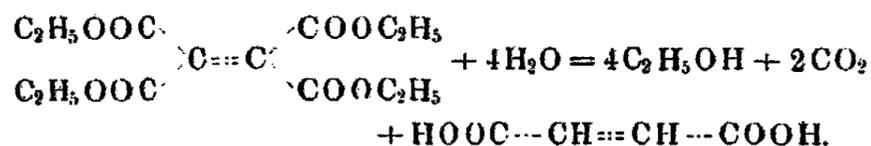
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 76.

Chloräthyl mehr zu bemerken war, konnten wir eine vollständige Zersetzung herbeiführen.

Der Röhreninhalt wurde durch Erhitzen vom Alkohol befreit und die dabei zurückbleibende noch unreine krystallinische Masse mit heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim weiteren Einengen weisse warzenförmig gruppirte Prismen aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich waren und beim Erhitzen sublimirten ohne vorher zu schmelzen. Die so erhaltene Substanz erwies sich bei der Analyse als Fumarsäure.

	Ber. für C ₄ H ₄ O ₄	Gefunden
C	41.38	41.24 pCt.
H	3.45	3.58 "

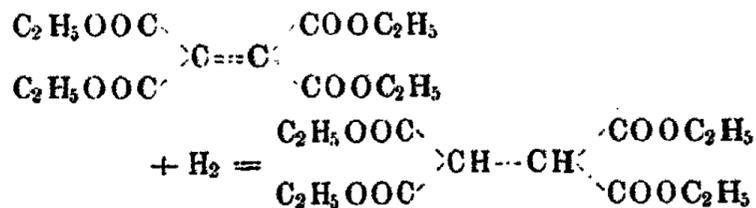
Der Dicarbonditetracarbonsäureester hat also beim Erhitzen mit Salzsäure eine durch folgende Gleichung ausdrückbare Zersetzung erlitten:



3. Verhalten des Dicarbonditetracarbonsäureesters gegen nascirenden Wasserstoff. Eine Lösung von 3 g Dicarbonditetracarbonsäureester in 6 ccm absoluten Alkohols wurde mit 6 ccm concentrirter Salzsäure und einer hinlänglichen Menge Zinkstaub versetzt. Nach mehrtägigem Stehen filtrirten wir von dem nicht gelösten Zink ab und schieden aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser eine feste Masse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist durch den bei 76° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse als Acetylentetracarbonsäureester erkannt wurde.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₂ O ₈	Gefunden
C	52.83	52.83 pCt.
H	6.92	7.15 "

Die Entstehung dieses Körpers ist nach der Gleichung



leicht verständlich und bestätigt die Richtigkeit der dem Dicarbonditetracarbonsäureester zugeschriebenen Formel.

477. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Im 9. Hefte der Zeitschrift »Beiblätter zur Ann. der Phys. und Chem., Wiedemann, 1883, p. 678—681« fand ich ein Referat einer Abhandlung des Hrn. A. Nadejdine, die kritische Temperatur betreffend. Dies zwingt mich zur Veröffentlichung meiner Bestimmungen der kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten, welche vor langer Zeit auf grösseren Maassstab angefangen und bis jetzt weder vollendet noch publicirt worden sind.

In der Arbeit des Hrn. Nadejdine sind kritische Temperaturen vieler Flüssigkeiten angegeben, welche ich schon vorher bestimmt, aber nicht publicirt habe, — um nun einem ferneren Zuvorkommen vorzubeugen, gebe ich gegenwärtig nur die kritischen Temperaturen der Flüssigkeiten an, über welche, so viel mir bekannt, nichts in dieser Richtung veröffentlicht wurde, auch behalte ich es mir vor, meine Ansichten über das bis jetzt gesammelte Material zu veröffentlichen.

In der schon vorher angegebenen Weise ¹⁾ habe ich unter anderen die kritischen Temperaturen folgender Flüssigkeiten bestimmt, welche ich in der unteren Tabelle folgen lasse, wobei wie früher T die kritische, A die Siedetemperatur des untersuchten Körpers ist.

	Formel und Name der Flüssigkeit	T	t	T—t
1.	PCl_3 , Phosphorchlorür	285.5 ^o	75.5 ^o	210 ^o
2.	CCl_4 , Tetrachlormethan	285.3 ^o	75.4 ^o	209.9 ^o
3.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Aethylenchlorid	ca. 283.0 ^o	85 ^o	198 ^o
4.	» Aethylidenchlorid	254.5 ^o	57.8 ^o	196.7 ^o
5.	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, Allylchlorid	ca. 240.7 ^o	45.5 ^o	195.2 ^o
6.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Aethylbromid	236.0 ^o	39 ^o	197 ^o
7.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Methylal s. Formal	223.6 ^o	43 ^o	180.6 ^o
8.	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, Aethylal s. Acetal	254.4 ^o	104.3 ^o	150.1 ^o
9.	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, Triäthylamin	267.1 ^o	90.1 ^o	177.0 ^o
10.	C_5H_{12} , Isopentan	194.8 ^o	31 ^o	163.8 ^o
11.	C_5H_{10} , Amylen	201.0 ^o	38 ^o	163.0 ^o

¹⁾ Diese Berichte XV, 2460.

	Formel und Name der Flüssigkeit	T	t	T-t
12.	C_6H_{14} , Hexan norm.	250.3°	68°	182.3°
13.	C_6H_{10} , Diallyl	234.4°	59.1°	175.3°
14.	C_8H_{18} , Diisobutyl	270.8°	107.5°	163.3°
15.	C_8H_{16} , Caprylen s. Oktylen norm.	298.6°	123.6°	175.0°
16.	C_7H_8 , Toluol	320.8°	111°	209.8°
17.	$C_4H_{10}O$, Norm. Butylalkohol . .	287.1°	117.2°	169.9°
18.	» Trimethylcarbinol.	234.9°	83°	151.9°
19.	$C_5H_{12}O$, Isoamylalkohol.	306.6°	132.1°	174.5°
20.	$C_6H_{10}O_2$, Acetylcrotonat	326.0°	138.8°	187.2°
21.	$C_5H_{12}O$, Acetylpropyläther . . .	233.4°	63.9°	169.5°
22.	$C_5H_{10}O$, Allyläthyläther	245.0°	67.2°	177.8°
23.	$C_2H_4O_2$, Essigsäure	321.5°	118.5°	203.0°
24.	$C_3H_6O_2$, Propionsäure	339.9°	138.5°	201.4°

Hr. Nadejdine führt in seiner Arbeit einige Schlüsse an, welche schon von mir bereits lange zuvor publicirt worden sind. Die von mir gefolgerten Schlüsse umfassen die metameren, homologen und isomeren Verbindungen ¹⁾. In meinen Schlüssen ist schon die Beziehung zwischen der kritischen und der Siedetemperatur angegeben; auf dieser Beziehung basirend, sprach ich den Satz aus, dass man durch die Bestimmung der kritischen Temperatur die Siedetemperatur controliren kann, dass man mit Hülfe dieser Beziehung die kritischen Temperaturen einiger Körper berechnen kann und vice versa. Dessen ungeachtet treten diese zwei Punkte, betreffend die kritischen Temperaturen der Isomeren und ihre Beziehung zur Siedetemperatur im genannten Referate als ganz neu auf.

Hr. Nadejdine behauptet, dass das von mir aufgestellte Gesetz ²⁾ für Homologe und das in meiner Tabelle gesammelte Material zur Bestätigung seines angeblich neuen Gesetzes für Isomere dient. Dieser Punkt ist jedoch nicht wörtlich aufzufassen. Versteht man unter Isomeren Metamere, wie z. B. in meiner Tabelle der Ester, oder solche Isomere, wie Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$, und die betreffenden Aether $R-O-R'$, dann ist dieses Gesetz richtig; für Isomere anderer Art verliert das Gesetz, so viel ich aus dem gesammelten Material urtheilen kann, seine Geltung. Dies nahm auch schon Hr. Nadejdine

¹⁾ Kosmos. Lwów. 1831, 498, diese Berichte XV, 461.

²⁾ Diese Berichte XV, 2460.

für die Propylalkohole wahr, und werde ich es im Folgenden durch neue Beispiele bestätigen:

C_3H_8O	}	Propylalkohol	258 ^o	97.4 ^o	Nadejdine
		Isopropylalkohol	234.6 ^o	84.4 ^o	»
		Differenz	23.4 ^o	13.0 ^o	»
$C_4H_{10}O$	}	Norm. Butylalkohol	287.1 ^o	117.2 ^o	Pawlewski
		Trimethylcarbinol	234.9 ^o	83 ^o	»
		Differenz	52.2 ^o	34.2 ^o	»
$C_3H_6O_2$	}	Propionsäure	339.9 ^o	138.5 ^o	»
		Aethylformiat	238.6 ^o	55.7 ^o	»
		Differenz	101.3 ^o	82.3 ^o	» u. s. w.

Hieraus erhellt genau, dass die Differenzen zwischen den kritischen und den Siedetemperaturen nicht immer und nicht für alle Isomere gleich sind.

Das Gesetz der Temperaturdifferenzen überträgt Hr. Nadejdine auch auf Polymere, dieser Punkt ist jedoch mit keinem experimentellen Beweise begründet. So viel ich weiss, sind für die Polymeren nur die kritischen Temperaturen für das Acetylen (Ansdell = 37^o) und das Benzol (Sajotschewsky = 280.6^o) bestimmt, ich zweifle jedoch, ob man in dieser Richtung beide Körper vergleichen kann, da wir von der Siedetemperatur des Acetylens bei 1 Atmosphäre Druck nicht viel sicheres wissen.

Ich weiss also nicht, auf welchen Thatsachen Hr. Nadejdine sein obiges Gesetz basirt, weil ich nicht zulasse, dass im Amylen, welches zwischen 30—62^o siedet, solche Polymere wie C_5H_{10} , $C_{10}H_{20}$. . . sich vorfinden.

Auf dem Gesetze basirend, dass die kritische Temperatur eine Funktion der Siedetemperatur ist, $T = t + \text{const.}$, was ich schon bei homologen Estern beobachtete¹⁾ schreibt H. Nadejdine die Formel für die Siedetemperatur der Homologen C_nH_{2n}

$$t_s = T_k - 156.6.$$

Hr. Nadejdine kommt zu dieser Formel durch experimentelle Daten für Isobutylen und für zwei Amylene. Es scheint mir, dass hier, wie es in der Natur der Methode der HHrn. Nadejdine und Sajotschewsky liegt, die Constante 156.6^o zu niedrig ist. In meinen Bestimmungen, wo die kritischen Temperaturen der Wirklichkeit näher liegen, beträgt die Constante für einige Kohlenwasserstoffe, $C_nH_{2n} - 163^o C$, wie folgt:

¹⁾ Diese Berichte XV, 460.

	T	t	(T-t)
Für C_5H_{10} , Amylen . . .	201.0	38	163.0
» C_8H_{18} , Diisobutyl . .	270.8	107.5	163.3
» C_5H_{12} , Isopentan . .	194.8	31	163.8

Ob jedoch die Formel des Hrn. Nadejdine, welche auf dem Isobutylen und den zweien Amylenen fusst, sich auf die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , wie Aethylen und Propylen, wird verbreiten lassen, ist zweifelhaft, da ich schon für das normale Caprylen und normale Hexan ganz verschiedene Zahlen, als 163° für die Differenz $T-t$ erhalten habe.

Lemberg (Lwów), October 1883. Chemisch-Technisches Laboratorium der k. k. polytechn. Hochschule.

478. Francis R. Japp: Ueber Ammoniakderivate des Benzils. ¹⁾

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Im 6. Hest der diesjährigen Berichte 889 veröffentlicht Hr. Zincke einen Aufsatz, worin dieser Forscher die Resultate einer in seinem Laboratorium von Henius ausgeführten Revision der Laurent'schen Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzil mittheilt, ein Thema, womit ich mich seit einiger Zeit experimentell beschäftige. Seiner Mittheilung entnehme ich folgendes:

»Behält man die von Laurent gewählte Bezeichnung bei, so hat man die folgenden Formeln: Imabenzil, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, Benzilimid, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, Benzilam, $C_{12}H_{12}N_2O_2$. Mit dem letzteren ist dann auch das von Zinin dargestellte Azobenzil identisch, für welches derselbe die Formel $C_{12}H_{12}NO$ annimmt.«

Dazu möchte ich nun bemerken, dass ich Anfang dieses Jahres eine experimentelle Untersuchung des Azobenzils veröffentlicht habe ²⁾, deren Resultate die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_{12}NO$, ausser Zweifel setzen. Die obige Formel des Benzilamins wäre also dahin zu modi-

¹⁾ Diese Mittheilung wurde von mir am 30. April d. J. nach Berlin abgesendet. Erst vor wenigen Tagen, in dem ich mich nach deren Verbleib erkundigte, erfuhr ich, dass dieselbe der Redaktion nicht zugeworfen war.

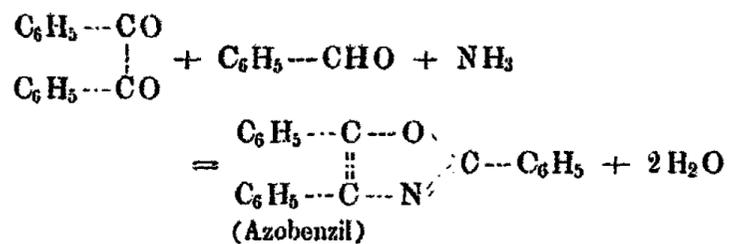
Ich schicke deshalb die verspätete vorläufige Mittheilung in unveränderter Abschrift wieder, da ich inzwischen an einer weiteren experimentellen Bearbeitung des Themas verhindert worden bin. F. R. J.

²⁾ Chem. Soc. Journ., Trans., 1883, p. 12.

freien. Da über diese Arbeit in den Berichten referirt worden ist, so möchte ich die erhaltenen Resultate hier kurz angeben.

Zuerst will ich aber darauf aufmerksam machen, dass ich schon vor einiger Zeit folgende Vermuthungen über die Bildungsweise und Constitution des Azobenzils ausgesprochen habe.¹⁾

Zinin schrieb nämlich²⁾ dem Azobenzil, welches er durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzil in der Wärme erhielt, die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$, zu. Ich stellte (l. c.) die Vermuthung auf, die Molekularformel dieser Verbindung sei $C_{21}H_{15}NO$ und erklärte deren Bildung durch das von Zinin beobachtete, gleichzeitige Auftreten von Aethylbenzoat. (Damit ist selbstverständlich das von den HHrn. Zincke und Henius beobachtete Auftreten von Benzamid gleichbedeutend.) Ich nahm an, ein Molekül Benzil spalte sich zuerst unter Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks in Aethylbenzoat und Benzaldehyd; das Benzaldehyd condensire sich dann mit einem zweiten Molekül Ammoniak



gemäss den von mir beschriebenen Condensationen von Aldehyden mit Dicarbonylverbindungen und Ammoniak. Würden dagegen 2 Moleküle Ammoniak an der Condensation theilnehmen, so müsste sich Lophin³⁾ bilden, dessen Auftreten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil von Radziszewski sowie von den HHrn. Zincke und Henius in der That beobachtet worden ist.

Obige Vermuthungen sind in der citirten Abhandlung in den vorjährigen Berichten ausgesprochen worden. Nachher bemühte ich mich, diese Anschauungen über das Azobenzil durch den Versuch zu bekräftigen. Ich stellte das Azobenzil nach Zinin's Vorschrift dar und unterwarf dasselbe der Analyse, wobei die von Zinin dieser Verbindung zugeschriebene Zusammensetzung völlig bestätigt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2413.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 34, 190.

³⁾ Hr. Zincke (l. c.) hält »ein höheres Molekulargewicht des Lophins« für nicht ganz unwahrscheinlich, wobei ihm aber entgangen zu sein scheint, dass die Dampfdichte dieser Verbindung übereinstimmend mit der acceptirten Formel gefunden worden ist (E. Fischer und H. Troschke, diese Berichte XIII, 710).

Berechnet für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden
C	84.85	85.02 pCt.
H	5.05	5.25 „
N	4.71	4.71 „

Der Schmelzpunkt, welcher von Zinin nicht angegeben wird, wurde zu 115° gefunden. (Die HHrn. Zincke und Henius finden den Schmelzpunkt des Benzilams zu $113-114^{\circ}$.) Hauptsächlich handelte es sich aber um die Feststellung des Molekulargewichts. Die Condensationsverbindungen der obengenannten Klasse — z. B. das Benzenylamidophenanthrol — sind unzersetzt flüchtig; ich konnte also hoffen, dass dieses auch beim Azobenzil der Fall sein würde. In der That konnte man die Verbindung einige Minuten in der Probiröhre im Sieden erhalten, ohne dass sich eine merkliche Zersetzung zeigte, wenn nicht vielleicht eine etwas gesteigerte Neigung zur Ueberschmelzung dahin zu deuten wäre.¹⁾ Jedenfalls war die Dampfdichtebestimmung vollkommen ausführbar. Dieselbe wurde auch nach der Stickstoffverdrängungsmethode im Bleibade ausgeführt, und zwar mit folgendem Resultat:

	Ber. f. $C_{21}H_{15}NO$	Gefunden
Dampfdichte (auf Luft bezogen)	10.28	10.23

Dieses Resultat darf als entscheidend betrachtet werden. Die von den HHrn. Zincke und Henius aufgestellte Formel lässt sich nicht halbiren, da man sonst zu einer Formel gelangt, welche eine ungerade Zahl unpaarwerthiger Atome enthält; die Formel muss entweder $C_{21}H_{15}NO$ oder $C_{21}H_{17}NO$ sein, und für letztere Formel fällt die Wasserstoffbestimmung zu niedrig aus.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° liefert die Verbindung Benzoesäure, Salmiak und eine harzige Masse.

Bei der Oxydation mit einer Chromsäuremischung liefert die Verbindung als organisches Oxydationsprodukt nur und zwar fast quantitativ Benzoesäure:

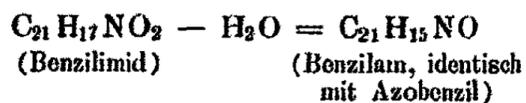


Diese Thatsachen lassen die obige Constitutionsformel als beinahe selbstverständlich erscheinen, denn nach dem Ergebniss des Oxydationsversuchs muss die Verbindung $C_{21}H_{15}NO$ dreimal die Benzenylgruppe enthalten, und es giebt weiter keine irgendwie wahrscheinliche Art, drei Benzenylgruppen sammt einem Sauerstoff- und einem

¹⁾ Damals war mir die Identität des Benzilams mit dem Azobenzil unbekannt. Laurent giebt an, das Benzilam siede unzersetzt. Diese so leicht zu bestätigende Beobachtung hätte die HHrn. Zincke und Henius vor dem Irrthum schützen können, die Verbindung enthalte 42 Kohlenstoffatome im Molekül.

Stickstoffatom zusammenzufügen. Ferner ist die Verbindung in ihrem ganzen Verhalten ein vollständiges Analogon des Benzenylamidophenants, über dessen Constitution kein Zweifel herrschen kann.

Was das Benzilimid betrifft, so ist zu bemerken, dass, wie Laurent gezeigt hat, diese Verbindung durch die Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure in Benzilam (Azobenzil) übergeführt wird. Nach der Auffassung der HHrn. Zincke und Henius besteht diese Umwandlung in einer Sauerstoffentziehung. Der Sauerstoff tritt selbstverständlich als solcher nicht auf, kann folglich nur dazu dienen, einen Theil der Substanz zu oxydiren. Dieses steht aber nicht im Einklang mit der von Hrn. Henius beobachteten¹⁾ und von mir bestätigten Thatsache, dass die Umwandlung eine sehr vollständige ist. Es ist jedenfalls viel wahrscheinlicher, dass hier nur eine Wasserabspaltung stattfindet, wie dieses auch der Fall sein würde, wenn man dem Benzilimid die Formel $C_{21}H_{17}NO_2$ zuschriebe:

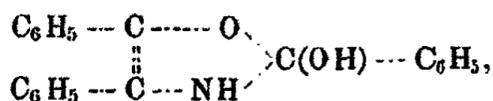


Ich habe nur hinzuzufügen, dass die von Hr. Henius²⁾ erhaltenen analytischen Zahlen besser zu dieser Formel, als zu der von Hrn. Zincke abgeleiteten stimmen:

	Berechnet		Gefunden (Henius)			pCt.
	für $C_{21}H_{17}NO_2$	für $C_{21}H_{15}NO$	I.	II.	III.	
C	80.00	80.25	79.78	79.94	—	
H	5.40	5.11	5.49	5.48	—	»
N	4.44	4.44	—	—	4.81	»

Bei der Beurtheilung der für den Wasserstoff gefundenen Werthe ist in Betracht zu ziehen, dass die Verbrennungen im offenen Rohre ausgeführt wurden.

Ich bemerke, dass einige von mir beobachtete Thatsachen die Constitution



für das Benzilimid wahrscheinlich machen, behalte mir aber deren Begründung vor. Nach dieser Formel wäre das Benzilimid ebenfalls ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Benzil mit Ammoniak (wobei die diesen Vorgängen eigenthümliche Umlagerung³⁾ angenommen

¹⁾ Dessen Inauguraldissertation (Marburg 1881), für deren auf mein Ersuchen freundlichst erfolgte Uebersendung ich dem Hrn. Verfasser zum Dank verpflichtet bin.

²⁾ Ebendasselbst, p. 27.

³⁾ Vergl. diese Berichte XV, 2414.

wird) und zwar ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Benzilams (Azobenzils).

Hr. Zincke hat dagegen geglaubt, das Benzilam und das Benzilimid von je 3 Molekülen Benzil ableiten zu müssen, und es ist ihm dadurch die volle Bedeutung des von Hrn. Henius beobachteten Auftretens von Benzamid nicht klar geworden.

Was nun die dritte der Laurent'schen Verbindungen, das Imabenzil, betrifft, so ist die Zincke'sche Formel, $C_{42}H_{32}N_2O_4$, wohl die richtige. Ein kleines Molekulargewicht hier anzunehmen erscheint aus folgenden Gründen unstatthaft: die halbirtten Formeln verlangen, wie oben erwähnt, eine vorhergehende Spaltung von der Hälfte des an der Reaktion theilnehmenden Benzils unter Bildung von Benzoësäure (Aethylbenzoat, Benzamid) und dafür ist nun die Ausbeute an Imabenzil, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, zu gross. Ferner habe ich gefunden, dass das Imabenzil beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fast genau sein eigenes Gewicht Benzil liefert, gemäss der Gleichung:



welche das Umgekehrte von der Zincke'schen Bildungsgleichung ist. Es sind folglich keine Benzoësäure- oder Benzaldehydreste im Imabenzil enthalten und die Verbindung lässt sich nur von 3 Molekülen Benzil ableiten.

Ich werde über diesen Gegenstand ausführlicher berichten, sobald die experimentellen Resultate fertiggestellt sind.

London, den 30. April. Normal School of Science.

479. C. Winssinger: Ueber ein neues Siederohr zur fraktionirten Destillation.

(Eingegangen am 31. October.)

Durch Nachahmung der sinnreichen Apparate, welche in der Industrie im Grossen zur fraktionirten Destillation dienen, hat man in letzterer Zeit die Laboratoriumssiederöhre sehr verbessert; diese bringen bekanntlich entweder eine bestimmte partielle Condensation der Dampfmischungen hervor, oder sie bewirken eine möglichst vollkommene Berührung des aufsteigenden Dampfstroms mit den im Siedeapparat herunterfliessenden condensirten Flüssigkeiten.

Einige Chemiker haben versucht die Dämpfe hauptsächlich durch eine Condensation zu trennen, indem sie dieselben durch ein Kühlrohr, dessen Temperatur nur wenig unter dem Siedepunkt der flüchtigeren Flüssigkeit gehalten wurde, leiteten; jedoch mehrere wendeten sich

zum anderen Mittel und construirten kleine Siederöhre, welche ungefähr wie die Colonnenapparate bei der Spiritus-Rektifikation wirken.

Einer der besten Apparate nach erster Art mag wohl von Warren de la Rue¹⁾ gebaut worden sein, mit dessen Apparat man zu guten Resultaten kommt, aber da derselbe sehr complicirt ist und den Gebrauch eines Temperaturregulators erfordert, so bewährt er sich nur bei der Behandlung grösseren Flüssigkeitsmengen als zweckmässig.

Unter den Apparaten der anderen Art ist der von Lebel und Henninger²⁾ zu erwähnen, dessen Wirkung eine ausgezeichnete ist; doch hat er den Nachtheil zu hoch und zu zerbrechlich zu sein, dabei lässt er sich schwer reinigen und trocknen; ferner kann er auch bei kleineren Flüssigkeitsquantitäten nicht gut gebraucht werden.

Das neue Siederohr, welches ich bekannt machen will, ist aber gerade zum Fraktionniren beliebig kleiner Flüssigkeitsquantitäten bestimmt. Obwohl einfach und klein, ist doch seine Wirkung eine sehr scharfe, da es zu gleicher Zeit den zwei soeben erwähnten Arten angehört; es bringt nämlich eine vollständige Condensation bei einer bestimmten Temperatur, sowie eine dauernde Berührung der aufsteigenden Dämpfe mit den herunterfallenden Flüssigkeiten hervor.

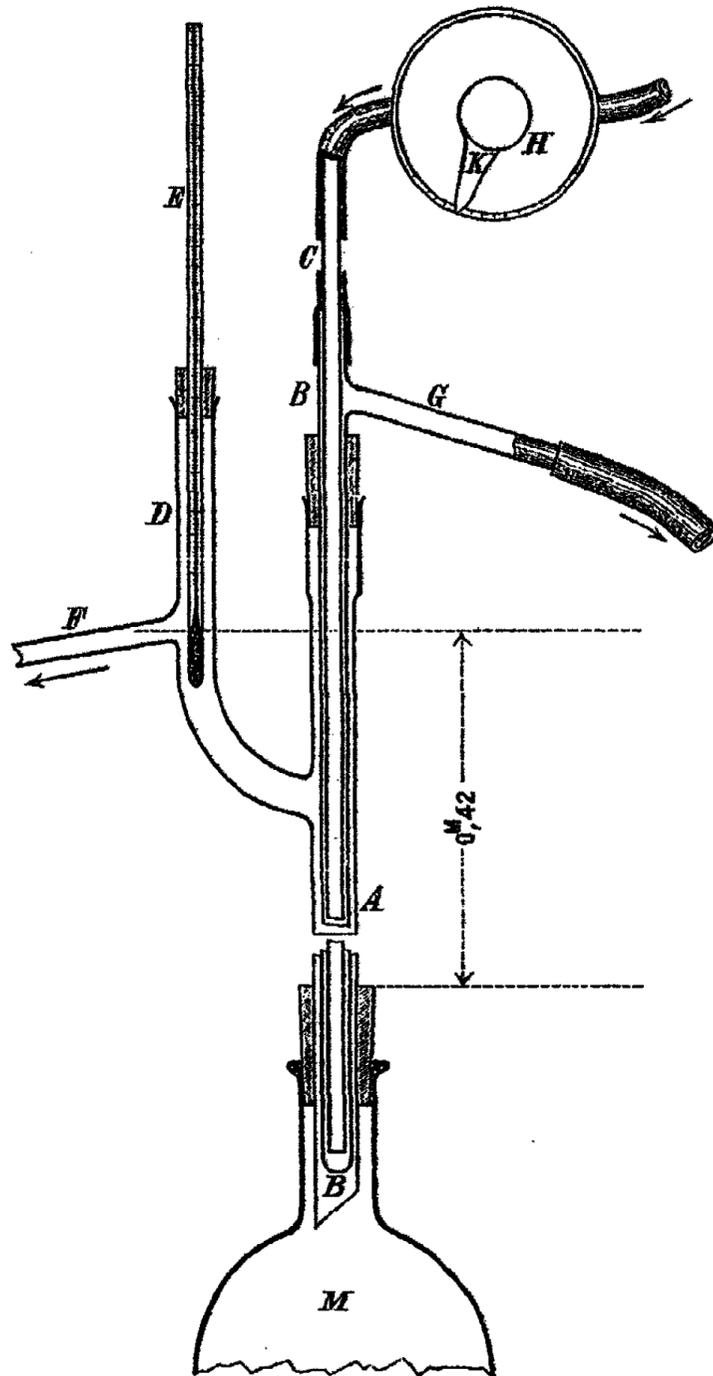
Der Apparat (siehe die Zeichnung S. 264?) besteht aus einer zweiarmigen Röhre *ADF*, die man senkrecht durch einen Korkpfropfen am Halse eines Kolbens *M* von beliebiger Grösse befestigt. Der Arm *D* ist mit einem Thermometer versehen und mündet durch *F* in einen Liebig'schen Kühler. Im Hauptarm *A* befindet sich eine zweite Röhre *B*; dieselbe ist unten zugeschmolzen und wird genau in der Mitte der *A*-Röhre durch einen länglichen, gut gebohrten Pfropfen gehalten.

Die *B*-Röhre, welche als inwendiger Kühler dient, umfasst ihrerseits eine enge Röhre *C*. Durch diese letztgenannte lässt man einen langsamen Wasser- oder Quecksilberstrom fließen, der dann zwischen *C* und *B* aufsteigt und schliesslich durch den Tubus *G* hinausfließt. Das Wasser dient bei den unter 100°, das Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten. In letzterem Falle lässt man das warme Quecksilber in einen mit frischem Wasser versehenen Scheidetrichter fließen und hebt es von Zeit zu Zeit ab, um es in den Halter zurück-

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie 4. S. 243.

²⁾ Lebel und Henninger. Diese Berichte VII, S. 1084. — Dictionn. de Würtz. Suppl., pag. 664. — Compt. rend. T. 79, pag. 480. Siehe auch: Linnemann, Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 11, S. 207. — Brown, Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 20, S. 399 und Journ. of the chem. Soc. 1880, pag. 49. — Hempel, Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 20, S. 502. — Belohoubek, Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 20, S. 517. — Glinsky, Ann. Chem. Pharm. 175, S. 381.

zugiessen. Ein mit einem Zeiger *K* und einer empirisch getheilten Scheibe versehener Schraubenquetschhahn *H* ermöglicht mit der grössten Genauigkeit den Wasser- resp. Quecksilberstrom nach der Temperatur,



die das Thermometer *E* angeben soll, zu reguliren. Jeder Stellung des Zeigers *K* entspricht eine vom Thermometer *E* angegebene

Maximaltemperatur, vorausgesetzt, dass der Bunsen'sche Brenner unter dem Kolben *M* eine constante Oeffnung behält. Es ist auch zweckmässig, diesen Brenner durch ein doppeltes Drahtnetz vom Kolben *M* fern zu halten.

Die Wirkungsweise dieses Apparates ist leicht zu ersehen: 1. Der Dampfstrom steigt zwischen der Röhre *A* und *B* auf und wird dort je nach der Stärke des Kühlstroms mehr oder weniger gekühlt ¹⁾. Der kleinsten Drehung des Hahns *H* entspricht sofort ein Steigen oder Sinken des Quecksilbers im Thermometer *E* und man ist daher im Stande, indem man den Zeiger *K* richtig stellt, mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu bewerkstelligen. — 2. Da der Zwischenraum der Röhren *A* und *B* sehr klein ist (1 mm ungefähr), so sind die aufsteigenden Dämpfe gezwungen, in längerer Berührung mit der herunterfliessenden Flüssigkeit zu bleiben.

Um eine wirksame Berührung der Dämpfe mit der Flüssigkeit herzustellen, braucht man nicht, wie man es manchmal zu glauben scheint, die Dämpfe durch die Flüssigkeit in Blasen aufgehen zu lassen, da eine aufsteigende Gasblase beinahe kugelförmig und diese Form die ungünstigste ist, die man sich nur denken kann, denn sie bietet bei einem bestimmten Volumen die kleinste Oberfläche. Es ist also zweckmässig, ein zu waschendes Gas durch schmale Spalten und nicht durch runde Löcher in eine Flüssigkeit zu leiten. Ein anderer Vortheil meines Apparates besteht darin, dass — nicht wie bei den mit Platinnetzen versehenen Siederöhren — die schwerer flüchtigen Theile immer rasch genug in das Siedegefäss zurückfliessen und sich nie oben ansammeln; indem man die Flamme gehörig regulirt, kann man ihr immer leicht die Stärke, deren ein bestimmtes Gemisch bedarf, geben.

Endlich will ich noch darauf aufmerksam machen, dass das ganze Siederohr nur glatte und gegen das Siedegefäss geneigte Wände bietet, so dass die schwerer flüchtigen Theile immer gänzlich in das Siedegefäss fliessen, und dass man also im Stande ist eine Destillation bis zum letzten Tropfen fortzusetzen.

Zur Aufstellung des Apparates braucht man nur einen sehr kurzen Liebig'schen Kühler, da die in die Röhre *F* gelangenden Dämpfe schon so weit abgekühlt sind, dass sie sich dort beinahe ganz condensiren. Oft braucht man einfach nur die Röhre *F* in eine andere geneigte einzuführen.

Um die Handhabung des Apparates zu erleichtern, ist es zweckmässig, den Pfropfen des Siedegefässes selbst an einem Stativ zu be-

¹⁾ Selbstverständlich muss der ganze Apparat vor äusseren Luftzügen geschützt sein.

festigen, dies ermöglicht ein rasches Wechseln des Kolbens, ohne in die Lage zu kommen, das Siederohr zu zerbrechen.

Was die Handhabung des Apparates anbelangt, die wohl etwas Erfahrung und Aufmerksamkeit bedarf, möchte ich noch folgendes hinzufügen:

1. Damit die Röhre *B* keinen Temperaturstoss bekommt, ist der Hahn *H* im Moment des Siedens der Flüssigkeit zu öffnen, um bei Zeiten schon einen langsamen Kühlstrom durch *B* gehen zu lassen.

2. Sobald die Dämpfe das Thermometer erreicht haben, dreht man langsam den Hahn *H*, bis die Temperatur der entweichenden Dämpfe so tief wie möglich liegt.

3. Der Brenner wird so regulirt, dass ein genügendes Zurückfliessen eintritt.

4. Man überlässt den so eingerichteten Apparat sich selbst, bis das Ausfliessen durch *F* scharf abnimmt, was durch Schwankungen im Thermometer zu ersehen ist. Der Hahn *H* wird dann nur etwas geschlossen, um die Kühlung im Siederohr zu mindern, so dass man eine zweite Fraktion bekommt u. s. f.

Dieser Beschreibung sind noch die Belege beizufügen. Dieselben werden zeigen, wie scharf die Wirkung dieses Siederohrs ist:

1. Versuch. Ein Gemisch bestehend aus 100 ccm Aethylalkohol zu 93.3 pCt. (dem Volumen nach) und 100 ccm Wasser gab nach einer einzigen Destillation 82 ccm Alkohol zu 93.3 pCt.; bei Fortsetzung der Destillation bekam man schliesslich 96.5 ccm Alkohol zu 93.1 pCt., das heisst, beinahe die ganze Quantität Alkohol mit einer Stärke, die der ursprünglichen sehr nahe kommt und die bekanntlich durch Rektificiren nicht überschritten werden kann. Das Thermometer ist während der ganzen Zeit zwischen 78.4 und 78.5° stehen geblieben.

2. Versuch. 76.2 g (2 Theile) Methylalkohol (Sdp. 65—67°) wurden mit 38.1 g (1 Theil) Aceton (Sdp. 56.5—58°) vermischt.

Eine erste Fraktionirung gab folgendes Resultat:

56—58°	22.7 g (A)
58—62.7°	34.4 g (B)
Rest	46.2 g (C)
	113.3 g.

Der Theil *B* wurde alsdann nur einmal fraktionirt und demnach war die ganze Flüssigkeit wie folgt getheilt:

56—58°	46.5 g (A')
58—62.7°	9.8 g (B')
Rest	55.6 g
	111.9 g.

Schliesslich wurde noch der Theil A' der Destillation unterworfen, um seine Reinheit zu erproben; es ergab sich:

bei 56° beständig	29.8 g	} 37.7 g
von 56 zu 57°	6.4 g	
von 57 zu 58°	1.5 g	
Rest und Verlust	8.8 g	
	46.5 g.	

3. Versuch. Ein Gemisch bestehend aus 50 g Benzol (Sdp. 80 bis 81°; Schmp. +2.4°) und 50 g Toluol (109—110°) gab bei einer einzigen Destillation:

80—85°	39.1 g
Rest	57 g
Verlust	3.9 g
	100.0 g.

Der Theil 80—85° war krystallisirbar und schmolz bei —2.8°.

Diese drei Versuche wurden mit dem abgebildeten Apparat (Seite 2642) vorgenommen; derselbe ist 0.42 m hoch, vom Pfropfen bis zur Thermoterkugel gerechnet. Ein kleinerer Apparat, von demselben Durchmesser aber nur 0.25 m hoch, ermöglichte noch die Trennung einer bedeutenden Menge Propylenchlorid aus dem sehr verwickelten Gemenge, welches man durch Einleiten von Chlor in Orthopropylchlorid bei Sonnenlicht bekommt. Das Produkt siedete bei 94 bis 95° und enthielt Cl = 62.87 pCt. anstatt 62.83 pCt. berechnet.

Brüssel, den 26. Oktober 1883.

480. Alfred Einhorn: Ueber das Orthonitrophenyl- β -Alanin.
[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 31. October.)

Als ich kürzlich das Lacton der Orthonitrophenyl- β -Milchsäure¹⁾ beschrieb, theilte ich gleichzeitig mit, dass dasselbe beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Barytwasser sich mit Leichtigkeit in die Salze der Oxysäure überführen lässt.

Ganz anders als gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das β -Lacton unter sonst ganz gleichen Umständen dem Ammoniak gegenüber.

Erwärmt man nämlich das fein gepulverte Lacton mit Ammoniak im Wasserbade, so löst sich dasselbe nach und nach auf, und beim

¹⁾ Diese Berichte XVI, 220.

Erkalten scheiden sich nun aus der Flüssigkeit weisse Krystalle ab, welche sich sowohl aus heissem Wasser als aus Alkohol umkrystallisieren lassen und dann in feinen Nadeln erhalten werden, welche bei 197° unter Blaufärbung schmelzen.

Die Analyse dieser neuen Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$
C	51.46	51.42 pCt.
H	5.56	4.76 »
N	13.67	13.33 »

Hieraus folgt, dass dieselbe durch Aufnahme eines Moleküls Ammoniak aus dem Lacton entstanden ist. Diese Bildungsweise machte es wahrscheinlich, dass der vorliegende Körper das Orthonitrophenyl- β -alanin ist. Mit dieser Annahme stimmen jedoch seine Eigenschaften insofern nicht überein, als derselbe weder im Stande ist Metallsalze zu bilden, noch fähig ist mit Säuren Verbindungen einzugehen, ein Verhalten, welches mit der herrschenden Ansicht über die Constitution der Amidosäuren nicht vereinbar ist und welches mich veranlasste, nach einer anderen für die Bildung von Amidosäuren allgemeinen Methode auch das Orthonitrophenyl- β -alanin herzustellen, um es mit der aus dem Lacton erhaltenen Substanz zu vergleichen. Bei diesem Versuch ging ich von der Orthonitrophenyl- β -brompropionsäure aus, welche in fein zerriebenem Zustande in überschüssiges, wässriges Ammoniak von gewöhnlicher Temperatur eingetragen wurde; es findet sofortige Lösung statt, indem sich zunächst das Ammoniaksalz der bromhaltigen Säure bildet, was sich dadurch beweisen lässt, dass beim sofortigen Versetzen der klaren Flüssigkeit mit einer Mineralsäure die unveränderte, gebromte Säure wieder ausfällt; lässt man die ammoniakalische Lösung jedoch kurze Zeit stehen, so trübt sie sich nach und nach und bald ist dieselbe angefüllt mit einem Brei glänzender Krystallblättchen, welche abfiltrirt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper wird so in Form von Nadeln erhalten, welche bei 197° unter Blaufärbung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$
C	51.59	51.67	51.42 pCt.
H	4.90	5.06	4.76 »
N	13.66	—	13.33 »

Diese Zahlen einerseits und ferner die zur Anwendung gelangte Darstellungsweise machen es unzweifelhaft, dass hier das Orthonitrophenyl- β -alanin vorliegt.

Ausser in Alkohol und Wasser ist dasselbe noch leicht in Aceton und Eisessig löslich, schwerer jedoch in Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Versucht man die Verbindung durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung in ein Salz zu verwandeln, so beobachtet man, dass dieselbe sich beim Erwärmen darin nicht leichter als in Wasser löst und beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisirt. Ebenso wenig ist es möglich, durch Kochen mit der von der Theorie vorgeschriebenen Menge Natronlauge oder Barytwasser sei es in wässriger oder in alkoholischer Lösung Salze herzustellen. Beim Erwärmen mit diesen Reagentien findet stets eine theilweise Zersetzung unter Bildung von Ammoniak statt.

Das im Allgemeinen für Amidosäuren so charakteristische Kupfersalz lässt sich ebenfalls nicht herstellen, dasselbe gilt vom Silbersalz. Nicht glücklicher fielen die zahlreichen Versuche aus, welche ich angestellt habe, um vermittelst Säuren zu Salzen der vorliegenden Verbindung zu gelangen; sowohl aus verdünnter Salzsäure, welche sie nur beim Erwärmen löst, als aus concentrirter, welche dies schon in der Kälte bewerkstelligt, krystallisirt sie unverändert aus. In ziemlich concentrirter Schwefelsäure, welche aus gleichen Theilen Säure und Wasser besteht, löst sie sich in der Kälte; lässt man die Lösung jedoch stehen, so findet vollständige Zersetzung unter Blaufärbung statt. Erwärmt man die Verbindung mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so erhält man sofort eine blaue Lösung, aus welcher sich beim Eintragen in Wasser Flocken eines blauen Farbstoffes ausscheiden, der seinen Reaktionen nach Indoïn ist.

Trotzdem die vorliegende Verbindung so merkwürdig indifferenten Natur ist, vermag sie den Einwirkungen der salpetrigen Säure nicht zu widerstehen; denn sie geht beim Kochen mit derselben vollständig in die Orthonitro- β -Milchsäure über.

Die sämmtlichen hier von der aus der Brompropionsäure durch Behandlung mit Ammoniak erhaltenen Verbindung mitgetheilten Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denjenigen des Körpers, welcher aus dem Lacton durch Erwärmen mit Ammoniak entsteht; somit ist die Identität dieser beiden Substanzen vollständig bewiesen.

Acetylverbindung.

Erwärmt man das Orthonitrophenyl- β -Alanin circa 2 Stunden lang mit Acetylchlorid, so erhält man äusserst geringe Mengen der Acetylverbindung; eine quantitative Ausbeute derselben bekommt man jedoch leicht, wenn man das Alanin bei Siedetemperatur in Essigsäureanhydrid vollständig zur Lösung bringt, hierauf das Lösungsmittel abdestillirt, und nun die gebildete Verbindung sich abscheiden lässt. Aus Alkohol krystallisirt sie nach dem Reinigen mit Thierkohle in prächtig ausgebildeten Prismen, welche bei 141—142° schmelzen.

Die Verbrennung beweist, dass hier wirklich ein Acetylderivat vorliegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_5$
C	52.74	52.38 pCt.
H	4.79	3.96 »
N	11.77	11.1 »

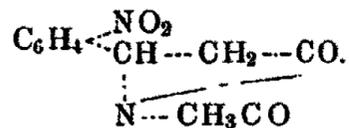
Die Eigenschaften dieser Verbindung sind fast vollkommen denen der nicht substituirten Substanz gleich, sie wird von heissem Wasser ohne Zersetzung aufgenommen und krystallisirt aus demselben unverändert aus. In kalter Sodalösung und Alkalilauge ist sie unlöslich. kocht man sie jedoch mit letzterer, so findet unter Abspaltung der Acetylgruppe eine Rückbildung von Orthonitrophenyl- β -Alanin statt. Es gelingt weder durch Kochen der Acetylverbindung mit Kupferoxydhydrat noch mit Silberoxyd Salze dieser Metalle herzustellen; in kalter Salzsäure ist die vorliegende Verbindung nicht löslich, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure findet eine vollständige Auflösung derselben statt, die Flüssigkeit färbt sich hierbei blau und es tritt ein intensiver Geruch nach Essigsäure auf.

Lactam des Orthonitrophenyl- β -Acetylalanins.

Wenn man das Alanin circa 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler kocht, letzteres dann abdestillirt und den erstarrten krystallinischen Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so scheiden sich nach dem Reinigen mit Thierkohle reichliche Mengen verfilzter Nadeln aus der Lösung ab. Dieselben schmelzen bei 172° und geben bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden		$C_{11}H_{13}N_2O_4$ verlangt
C	56.37	56.29	56.41 pCt.
H	4.86	4.62	4.27 »
N	12.58	12.55	11.96 »

Erwärmt man diese Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung blau und es tritt der Geruch nach Essigsäure auf; ein Beweis dafür, dass der Körper die Acetylgruppe enthält. Aus diesem Grunde und in Folge des analytischen Resultates, welches uns ersehen lässt, dass die neue Verbindung ein Molekül Wasser weniger enthält als das acetylrte Alanin, ist wohl als erwiesen anzunehmen, dass sie das acetylrte Lactam des Orthonitrophenyl- β -Alanins ist, dem die nachstehende Formel zukommt:



Diese neue Verbindung ist Alkalien gegenüber selbst nicht mehr in der Kälte indifferent; schon bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge zersetzt sie sich; es entwickelt sich hierbei Ammoniak und es entsteht eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren einen festen Körper ausfallen lässt, der durch seinen Schmelzpunkt sowohl, als durch sein ganzes chemisches Verhalten leicht als Orthonitrozimmtsäure identificirt werden kann.

Lactam des Orthonitrophenyl- β -alanins.

Verfährt man bei der Darstellung des eben beschriebenen acetylierten Lactams in der Weise, dass man gleiche Mengen Alanin und essigsaures Natron während der angegebenen Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, dieses dann abdestillirt, den erstarrten Rückstand zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser behandelt und die restirende feste Masse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich das acetylierte Lactam fast vollständig ab. Die alkoholische Lösung enthält jedoch noch geringe Mengen eines zweiten Körpers, der beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Auf diese Weise hergestellt, ist die neue Verbindung immer noch verunreinigt durch die Acetverbindung; von letzterer lässt sie sich am einfachsten dadurch befreien, dass man das Rohprodukt mit ganz verdünnter Natronlauge kocht; hierbei wird der verunreinigende Körper zerstört, seine Spaltungsprodukte gehen in Lösung über und nach dem Erkalten lässt sich die gereinigte Verbindung abfiltriren. Dieselbe krystallisirt in glashellen, durchsichtigen Prismen, welche das Licht stark brechen und bei circa 80° schmelzen, vorher jedoch schon erweichen. — Im Zustande vollständiger Reinheit habe ich diesen Körper noch nicht unter Händen gehabt, da die beschriebene Methode nur sehr schlechte Ausbeuten desselben giebt; die folgenden Analysen deuten jedoch darauf hin, dass der Körper wahrscheinlich das Lactam des Orthonitrophenyl-

β -Alanins ist, dem die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ zukommen

würde.

	Gefunden	$C_9H_9N_3O_3$ verlangt
C	58.1	56.25 pCt.
H	4.44	4.16 »
N	14.42	14.58 »

In ziemlich viel heissem Wasser ist dieses Lactam löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; Alkalien sowohl als Säuren verändern dasselbe nicht. — Ich bin momentan damit beschäftigt, eine

Methode ausfindig zu machen, welche eine reichlichere Ausbeute dieser Verbindung giebt und hoffe in einem der nächsten Hefte über die vollkommen reine Substanz noch weitere Angaben machen zu können.

Theoretische Bemerkungen.

Das eigenthümliche Verhalten des Orthonitrophenyl- β -alanins gegen Säuren und Alkalien ist mit den herrschenden Ansichten über die Natur der Amidosäuren nicht in Einklang zu bringen. Von einer Verbindung, welche sowohl eine freie Amido- als eine freie Carboxylgruppe enthält, müssen wir erwarten, dass sie sich sowohl mit Säuren vereint, als mit Metallen verbindet. Zur Erklärung der auffallenden Passivität der vorliegenden Verbindung sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden.

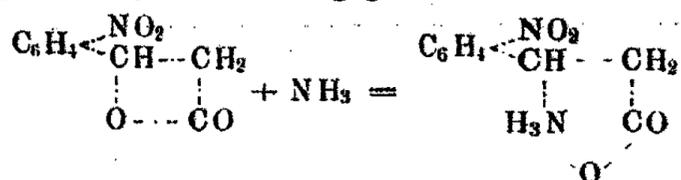
Entweder sind in dem Körper noch andere Atomgruppen enthalten, welche den glycollartigen Charakter desselben dadurch ändern, dass sie die für die Amidosäuren charakteristischen Gruppen beeinflussen, wie das in ähnlicher Weise z. B. bei den Amidophenolen der Fall ist, welche sich bekanntlich nicht mehr mit Basen vereinen, oder der vorliegende Körper ist überhaupt gar keine Amidosäure. Was nun die erst genannte Möglichkeit angeht, so ist zunächst das Verhalten der entsprechenden nicht nitrirten Verbindung, der Phenylamidopropionsäure, welche Posen¹⁾ zuerst hergestellt hat, in Betracht zu ziehen. Mit basischen Körpern verbindet sich auch diese Substanz nicht; jedoch lässt sich unter ganz bestimmten Vorsichtsmassregeln noch ein salzsaures Salz derselben gewinnen. Hieraus geht hervor, dass die Eigenschaften dieses Körpers denen seiner nitrirten Verbindung schon sehr nahe kommen und es daher unwahrscheinlich ist, dass dieselben in der oben genannten Weise durch den Eintritt der Nitrogruppe modificirt werden. Dass eine derartige Beeinflussung nicht stattfindet, erhellt ferner daraus, dass selbst die acetylrte Nitrophenylamidopropionsäure unfähig ist sich mit Basen zu vereinen. Die Indifferenz der in Betrachtung gezogenen Verbindungen kommt jedoch keineswegs allen aromatischen Amidosäuren zu, denn die Phenylamidoessigsäure verbindet sich z. B. leicht mit Basen und mit Säuren und von der Phenylamidopropionsäure von Schulze und Barbieri²⁾ ist sowohl eine Kupfer- als eine Salzsäureverbindung bekannt.

Diese Auseinandersetzungen führen zur Erkenntniss, dass der vorliegende Körper keine Amidosäure ist. Die leichte Entstehung der Verbindung beim Behandeln des Lactons der Orthonitrophenyl- β -milchsäure mit Ammoniak einerseits und ihr chemisches Verhalten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 144.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1785.

andererseits liefern den Beweis dafür, dass dieselbe ein inneres Salz ist und gemäss folgender Gleichung gebildet wurde:



In dem Orthonitrophenyl- β -alanin ist der Stickstoff fünfwerthig, wie in allen Ammoniaksalzen. — Die eben erörterte Auffassungsweise der vorliegenden Verbindung, zu der das Experiment geführt hat, ist keineswegs neu. Strecker¹⁾ hat schon im Jahre 1868 darauf aufmerksam gemacht, dass sich im Glycocoll und ähnlichen Körpern der saure und basische Theil dieser Verbindungen wahrscheinlich mit einander vereinen und sich gegenseitig sättigen. Wenn auch die vorstehende Arbeit den Beweis für die Richtigkeit der Strecker'schen Ansicht an einer complicirt zusammengesetzten Verbindung liefert, so scheint es doch sehr wahrscheinlich zu sein, dass auch die Constitution der niederen Glieder aus der Reihe dieser Substanzen eine analoge ist²⁾.

Der Grund, dass diese Verbindungen ein so merkwürdig verschiedenes Verhalten zeigen, scheint in ihren Festigkeitsverhältnissen zu liegen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet hat es durchaus nichts Befremdendes, dass die niederen Glieder dieser Klasse von Verbindungen sowohl aus der aliphatischen als der aromatischen Reihe unter dem Einfluss von Säuren und Basen leichter verändert werden als die höheren, indem ihr nur locker geschlossener Atomring gesprengt wird und eine kettenförmige Verbindung der Atome eintritt.

Ein Beispiel für die vollständige Unfähigkeit, mit den erwähnten Reagentien Salze zu bilden, liefert in der aliphatischen Reihe die Amidoarachinsäure Tassinari's³⁾, und in der aromatischen das Orthonitrophenyl- β -alanin.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung von Dimethylamin auf das Lacton der Orthonitrophenyl- β -milchsäure und auf die Orthonitrophenyl- β -brompropionsäure zu studiren.

München, im October 1883.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. N. F. Bd. IV, 439.

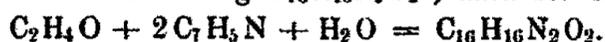
²⁾ Erlenmeyer hat in seinem neuen Lehrbuch für das Alanin s. s. w. derartige Formeln adoptirt.

³⁾ Diese Berichte XI, 2031.

481. **Francois B. Japp und Richard C. Tresidder: Einwirkung der Nitrile auf Benzil.**

(Eingegangen am 2. November.)

Hübner und Schreiber (Zeitschr. für Chemie 1871, 714) und Hepp und Spiess (diese Berichte IX, 1424) haben Verbindungen beschrieben, welche aus Aldehyden und Nitrilen unter Wasseraufnahme gebildet werden. Letztere Forscher erhielten z. B. durch Eintragen von Acetaldehyd und Benzonitril in gut abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure eine Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ¹⁾ nach der Gleichung:



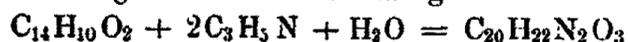
Mit dem Studium der Diketone beschäftigt, erschien es uns von Interesse zu versuchen, ob dieselben unter obigen Bedingungen mit Nitrilen reagiren würden.

Benzil und Propionitril.

Fein gepulvertes Benzil (1 Molekül) wurde in dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure suspendirt und, unter Abkühlung und Umschütteln, etwas über 2 Moleküle Propionitril allmählich eingetragen, wobei das Benzil in Lösung ging. Das Gemisch wurde einige Stunden stehen gelassen und nachher in Wasser gegossen. Die weisse, ausgeschiedene Substanz wurde, zur Entfernung unangegriffenen Benzils, mit Aether gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bis ein constanter Schmelzpunkt erhalten wurde. Die neue Substanz bildete glänzende, farblose, bei 197° schmelzende Nadeln. Die Analysen stimmten zu der Formel $C_{20}H_{22}N_2O_3$:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{20}H_{22}N_2O_3$	I.	II.	III.
C	71.01	70.85	70.92	— pCt.
H	6.51	6.74	6.69	— „
N	8.28	—	—	8.21 „

Die Verbindung ist nach der Gleichung



entstanden und entspricht den obigen Verbindungen von Hepp und Spiess.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Substanz in Benzil, Propionsäure und Ammoniak:



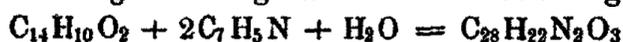
¹⁾ Ueber die Formulirung der Verbindungen dieser Klasse vergl. Hepp und Spiess (l. c.), sowie Pinner und Klein (diese Berichte X, 1897).

Benzil und Benzonitril.

Benzil und Benzonitril wurden genau auf dieselbe Art und nach denselben Molekularverhältnissen in Verbindung gebracht. Das durch Wasser gefüllte und mit Aether gewaschene Produkt enthält zwei Substanzen, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in kochendem Alkohol trennen liessen. Beim Kochen mit Alkohol ging nämlich die eine Substanz in Lösung, während die andere, welche in diesem Lösungsmittel nur spurenweise löslich ist, zurückblieb. Erstere Substanz schied sich beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung in farblosen, schiefen Prismen, welche nach dem Umkrystallisiren constant bei 168° schmolzen. Dieselben enthalten Krystallalkohol und verwittern beim Liegen an der Luft. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde deshalb fein gepulvert und bei 120° getrocknet. Die erhaltenen Werthe führten zur Formel $C_{28}H_{22}N_2O_3$:

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	77.42	77.26	77.18	— pCt.
H	5.07	5.53	5.53	— „
N	6.45	—	—	6.46 „

Die Verbindung hat sich gebildet nach der Gleichung:



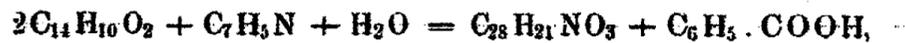
und ist folglich ein Analogon der obigen Verbindung aus Propionitril.

Der Krystallalkohol entweicht bei 100° schnell und vollständig. Der Gewichtsverlust betrug 4.92 pCt. Die Formel $2C_{28}C_{22}N_2O_3 + C_2H_6O$ verlangt einen Verlust von 4.61 pCt.

Die in Alkohol unlösliche Substanz wurde in kochendem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt, wobei dieselbe als ein aus mikroskopischen, flachen, rechteckigen Prismen bestehendes Pulver erhalten wurde. Da jedoch die Substanz hartnäckig Phenol zurückhielt, so wurde diese Methode der Reinigung aufgegeben. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, worin die Substanz sehr schwer löslich ist, wurde dieselbe endlich rein erhalten. Die Krystallform war dieselbe, wie bei der Fällung aus Phenol. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 225° gefunden. In allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln, ausser in den Benzolkohlenwasserstoffen, ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Die analytischen Zahlen stimmten zu der Formel $C_{28}H_{21}NO_3$:

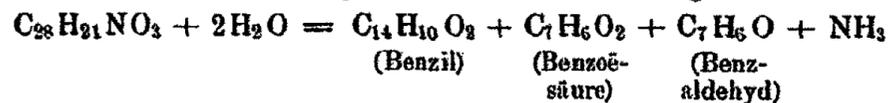
	Berechnet für $C_{28}H_{21}NO_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80.19	80.10	80.14	—	— pCt.
H	5.01	5.21	5.14	—	— „
N	3.34	—	—	3.36	3.51 „

Die Bildung dieser Verbindung geschieht wahrscheinlich nach der Gleichung:



wobei die in dieser Gleichung vorkommende Benzoësäure nicht aus dem Benzonitril entstanden gedacht werden darf (da sonst nur der Stickstoff des Benzonitrils an dem Aufbau des neuen Moleküls theilnehmen würde, und in diesem Fall sollte jedes Nitril mit Benzil dieselbe Verbindung liefern), sondern aus einem halben Molekül Benzil. Da jedoch unter den Versuchsbedingungen aus dem Benzonitril allein stets Benzoësäure gebildet wird, so ist zur Prüfung auf die Richtigkeit der obigen Gleichung der experimentelle Nachweis vom Auftreten dieser Säure von keinem Werth.

Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt die Substanz. Bei 100° fand keine Einwirkung statt, nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° aber wurden Benzil, Benzoësäure und Ammoniak erhalten. Wir vermutheten, die Zersetzung fände nach der Gleichung



statt, indessen gelang es nicht, das Auftreten von Benzaldehyd zu constatiren.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Substanz, selbst bei 150°, nicht ein.

Unsere Versuche haben bis jetzt nicht dazu geführt, Licht auf die Constitution dieser Verbindung zu werfen.

Phenanthrenchinon scheint mit Nitrilen unter obigen Bedingungen keine fassbaren Produkte zu liefern.

London, den 31. October. Normal School of Science.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Bestimmung der specifischen Wärme einiger fester organischer Verbindungen; Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur von P. de Heen (*Bull. Acad. Belg.* [3] V, 757). Verfasser stellt folgende Resultate zusammen:

S u b s t a n z	Temperatur	Specifische Wärme
Bernsteinsäure	10 — 60	0.3075
»	60 — 92	0.378
Methyloxalat	10 — 35	0.314
Baryumvalerat	54 — 92	0.299
Zinkvalerat	10 — 41	0.307
»	49 — 90	0.379
Calciumbutyrat	10 — 70	0.382
»	70 — 90	0.510
Calciumformiat	10 — 93	0.248
Baryumformiat	10 — 90	0.144
Kaliumacetat	10 — 30	0.290
»	49 — 93	0.375
Natriumformiat	10 — 93	0.292

Die specifische Wärme steigt, wie man sieht, in den meisten Fällen nicht unbeträchtlich mit der Temperatur. Das Kaliumacetat (und in geringerem Grade auch das Zinkvalerat) zeigt ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass die specifische Wärme plötzlich (zwischen 30 und 40°) bedeutend anschwillt, um danach wieder auf einen kleineren stetigen Werth herabzugehen. In jenem Temperaturintervall wird offenbar Wärme zu einer besonderen Disgregationsarbeit verbraucht.

Horstmann.

Ueber die Molekularvolumina flüssiger Substanzen von Robert Schiff (*Ann.* 220, 71—113) ist der erste Theil einer ausführlichen Abhandlung, deren Grundzüge Verfasser in den *Berichten* XV, 1270 bereits mitgetheilt hat. Hier sollen nur die Molekularvolumina ($\frac{M}{D}$) der untersuchten Substanzen erwähnt werden.

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Wasser	100.3	768.1	0.9581	18.74
Secund. Pentan	30.5	760.8	0.6132	117.17
Norm. Hexan	68.6	757.16	0.6142	139.72
Diisobutyl	107.8	751.4	0.6166	184.49
Diisoamyl	159.4	751.9	0.6126	231.31
Amylen	36.3	749	0.6356	109.89
Caprylen	123.4	749.8	0.6306	177.22
Diamylen	156	757.4	0.6611	211.31
Diallyl	59.3	769.3	0.6503	125.82
Benzol	80.1	763.5	0.8111	95.94
Toluol	109.2	763.1	0.7781	117.96
<i>m</i> -Xylol	139.2	759.2	0.7572	139.67
<i>o</i> -Xylol	141	742.8	0.7559	139.91
Aethylbenzol	135.8	758.5	0.7611	138.95
Styrol	143.0	757.2	0.7926	130.91
Propylbenzol	158.5	751.6	0.7399	161.82
<i>p</i> -Aethyltoluol	162.0	756.3	0.7393	161.95
Mesitylen	164.5	759.2	0.7372	162.41
Cymol	175.4	749.5	0.7248	184.46
Terpentinöl	156.1	766.3	0.7421	182.85
Carven	176.5	753.7	0.7132	190.26
Chloroform	60.9	754.3	1.4081	84.65
Tetrachlorkohlenstoff	75.6	753.7	1.4802	103.66
Aethylenchlorid	83.3	749	1.1576	85.24
Aethylidenchlorid	56.7	749.1	1.1142	88.56
Trichloräthan	113.5	753.2	1.2943	102.79
Perchloräthylen	120.0	753.7	1.4484	114.21
Propylchlorid	46.0	753.4	0.8561	91.43
Allylchlorid	44.8	756.2	0.9055	84.24
Chlorbenzol	132.0	762.8	0.9817	114.28

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Chlortoluol	159.8	760.8	0.9351	134.91
Epichlorhydrin	115.8	758	1.0598	87.03
Benzylchlorid	175.0	769.3	0.9453	133.45
Methylalkohol	64.8	763	0.7475	42.71
Aethylalkohol	78.2	762.7	0.7381	62.18
Propylalkohol	97.1	752.4	0.7365	81.29
Isopropylalkohol	81.3	763.3	0.7413	80.76
Norm. Butylalkohol	116.7	747.8	0.7269	101.58
Isobutylalkohol	106.6	763.2	0.7265	101.63
Allylalkohol	96.4	753.3	0.7809	74.10
Amylalkohol	130.5	759.2	0.7154	122.74
Dimethyläthylcarbinol	101.6	762.2	0.7241	121.26
Caprylalkohol	179.0	762	0.6781	191.29
Methylhexylketon	172.3	754.8	0.6843	186.64
Aceton	56.0	752.2	0.7506	77.08
Furfurol	160.5	742.0	1.0025	95.53
Paraldehyd	124.3	751.9	0.8737	150.74
Dimethylacetal	62.7	751.6	0.8013	110.81
Diäthylacetal	103.2	751.9	0.7363	159.90
Buttersäure	161.5	742.6	0.8141	107.85
Isobuttersäure	153.5	743.7	0.8087	108.57
Anisol	155.0	762.3	0.8607	125.18
Phenetol	171.5	762.4	0.8196	148.52
Methylformiat	32.3	754.2	0.9566	62.57
Aethylformiat	53.4	754.5	0.873	84.57
Butylformiat	98.0	759.8	0.7784	130.74
Amylformiat	123.5	759.9	0.7554	153.21
Methylacetat	55.0	754.4	0.8825	83.66
Aethylacetat	75.5	745.5	0.8306	105.70
Aethylchloracetat	144.5	754.2	0.9925	123.09
Aethylchloracetat	157.7	754.6	1.0913	143.44
Aethyltrichloracetat	167.1	754.8	1.1650	163.87
Propylacetat	101.8	758.9	0.7916	128.56
Allylacetat	103.0	753.3	0.8220	121.37

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Butylacetat	112.7	758.8	0.7589	152.51
Amylacetat	138.7	758.6	0.7429	174.59
Methylpropionat	78.5	756.8	0.8422	104.24
Aethylpropionat	98.8	756.9	0.7961	127.83
Propylpropionat	121.4	760.2	0.7680	150.70
Amylpropionat	160.4	762.8	0.7295	196.95
Aethylbutyrat	119.5	759.4	0.7703	150.25
Aethylisobutyrat	110.1	757.3	0.7681	150.68

Pinner.

Das Molekularvolumen der Salzlösungen von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* 1883, 10, 121—131). Um Einblick zu gewinnen in die Natur der Lösung und in die Constitution der Salze selbst bestimmt und vergleicht Verfasser das Molekularvolumen, welches er nach der Formel $(xM + n18) : \delta$ berechnet, wo M = das Molekulargewicht des Salzes, x die Anzahl der Salzmoleküle, n diejenige der Wassermoleküle, δ das spezifische Gewicht der Lösung bedeuten; er erfährt hierdurch den Raum, den die die Einheit der Lösung ausmachenden Salz- und Wassermoleküle sammt den sie trennenden Zwischenräumen einnehmen. Der Vergleich gleichstarker d. h. gleichviel Moleküle enthaltender Lösungen ergibt, dass eine Aenderung im Molekularvolumen hervorgerufen wird 1) beim Ersatz von Natrium durch Kalium um + 10.00 bis + 10.56. 2) beim Ersatz von Chlor durch NO_3 in Kalisalzen: um + 10.98 bis + 11.4, in Natriumsalzen um + 11.28 bis 11.51 u. s. w. Die Volumina obiger Elemente resp. Gruppen sind demnach unter obigen Bedingungen unabhängig von der Art, wie sie mit einander combinirt werden, und der Verfasser glaubt schliessen zu können, dass in den verschiedenen Salzlösungen die molekularen Zwischenräume annähernd gleich sind. Mit Hülfe seiner früher (*diese Berichte* XVI, 564, 2160) aufgestellten Theorie erklärt er sodann, in welcher Weise die Schwankungen der oben angeführten Zahlen mit der Concentration der jedesmal verglichenen beiden Lösungen zusammenhängen; es zeigt sich, dass die Steigerung des Molekularvolumens durch Concentration am grössten ist beim weniger wasserlöslichen Salz; er erklärt die Beobachtung, dass je verdünnter eine Lösung ist, ihr Molekularvolumen um so schneller durch Erwärmung wächst.

Auch bei den Lösungen organischer Substanzen scheinen sich für gleiche Differenzen in der chemischen Formel der Substanz gleiche Unterschiede im Molekularvolumen zu ergeben.

Gabriel.

Notiz über die Krystallisation von Substanzen unter hohem Druck von Ed. Jannettaz, Neel und Clermont (*Bull. soc. chim.* 40, 51—54). In einer Maschine, welche einen Druck von 100000 kg pro Quadratcentimeter auszuüben gestattete, wurden die betreffenden Substanzen im gepulverten Zustand zusammengepresst; es ergab sich, dass sie nicht krystallisiren: eine grosse Zahl derselben (Metalle, Thone, Graphit, Speckstein u. s. w.) nimmt schiefrige Struktur an und zwar liegen die Schichten senkrecht zur Richtung des Druckes. Die Wärme pflanzt sich besser in der Richtung der Schichten als senkrecht zu derselben fort. (Vgl. W. Spring, *diese Berichte* XVI, 999.)

Gabriel.

Ueber ein neues Kupferoxydelement von F. de Lalande und G. Chaperon (*Bull. soc. chim.* 40, 173—176). Den einen Pol bildet amalgamirtes Zink, den anderen Kupferoxyd, welches sich in einem Kasten aus Eisenblech befindet oder mit Magnesiumoxychlorid-cement vermischte zu festen Stücken geformt ist. Als Erregerflüssigkeit dient 30—40 procentige Kalilauge. Die Details sind durch Holzschnitte veranschaulicht. Dem Element wird Dauer und Ausgiebigkeit nachgerühmt.

Gabriel.

Ueber Gebrüder Boulier's Pyrometer von Ch. Lauth (*Bull. soc. chim.* 40, 108—110). Ein mit Wasserab- und -zuflussrohr versehener Kupfercylinder wird in den erhitzten Raum (Ofen, Muffel u. s. w.) eingeführt; das ausfliessende Wasser umspült ein empfindliches Thermometer, dessen Gang die Temperaturschwankungen im erhitzten Raum zu beurtheilen gestattet. Bezüglich der mechanischen Details sei auf das Original verwiesen.

Gabriel.

Die Filtrirung sehr feiner Niederschläge schlägt Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 625) in folgender Weise vor. Man kocht Filtrirpapier mit Königswasser, bis die Masse sich verflüssigt hat, giesst in viel Wasser und wäscht den weissen Niederschlag aus. Zum Gebrauch wird derselbe in Wasser zur dünnen Brühe vertheilt und mit dieser Brühe füllt man das Filter und lässt das Wasser ablaufen. Das Filter bedeckt sich mit einer dichten Haut, welche Niederschläge, wie Schwefel in Emulsion u. s. w., zurückhält.

Pinner.

Antwort auf eine Bemerkung des Hrn. J. E. Reynolds über das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Hampidge (*Royal soc.* XXXV, 358) richtet sich gegen die in *diesen Berichten* 2494 erwähnte Kritik.

Schertel.

Ueber homologe Spectra von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1883, 390—400). Verfasser giebt die Beschreibung und Zeichnung der Spectra des Magnesium, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber, Aluminium, Bor und Silicium. In den Resultaten der Vergleichung derselben,

173*

über welche im Auszuge nicht berichtet werden kann, glaubt er eine Stütze für die Ansicht zu finden: »dass Elemente, deren Atomgewichte um constante Grössen differiren und deren chemischer Charakter ähnlich ist, in Wahrheit homologe sind, oder mit anderen Worten, dass sie aus Materie gleicher Art in verschiedenen Graden der Condensation bestehen.«

Schortel.

Ueber das Spectrum von Bor und Silicium von W. N. Hartley (*Royal Soc.* XXXV, 301—304).

Schortel.

Einwirkung des Salzsäuregases auf Sulfate von C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* 2, 124—125; aus *Acad. Royal Belg.*, 30. Juni 1883). An frühere Versuche anschliessend (*diese Berichte* X, 259; XI, 1775, 1778) hat Verfasser die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die trockenen Sulfate von Blei, Zink, Nickel, Cobalt, Chrom, Eisen (Fe_2O_3) und Silber untersucht: keines derselben wird dabei in der Kälte oder bei 100° angegriffen, ausgenommen das Silbersulfat, welches bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Salzsäure aufnimmt und unter starker Erwärmung in das Chlorid übergeht. Selbst bei 300° tritt die umgekehrte Reaktion (wie beim Kupfersulfat) nicht ein. Blei- und Kupfersulfat werden erst sehr nahe den Temperaturen, bei denen sie in Oxyd und Schwefelsäure zerfallen, d. h. bei $250—300^\circ$ resp. $225—250^\circ$, durch Salzsäure angegriffen.

Gabriel.

Ueber einige Reaktionen des Tellurs von Eug. Demarçay (*Bull. soc. chim.* 40, 99—100). Die Lösung der Tellurüre scheint schwach gelblich zu sein, nicht, wie angegeben wird, violettroth; diese Färbung geht nämlich in jene über durch Einwirkung reducirender Mittel und rührt gewiss von einem Suboxyd her. Durch 48stündige Einwirkung von Jodmethyl auf gepulvertes Tellur bei etwa 80° erhält man Tellurdimethyldijodid.

Gabriel.

Die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure durch aktiven, d. h. nascirenden Sauerstoff von Albert R. Leeds (*Chem. News* 48, 25—29). J. Remsen und Keiser haben die früher von dem Verfasser beschriebene Oxydation des Kohlenoxydes durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur (*diese Berichte* XII, 1836) auf Grund eines von ihnen angestellten Versuches bestritten (siehe *diese Berichte* XVI, 1095). Verfasser hat seinen früheren Versuch, bei welchem die Gefahr einer Berührung von Ozon mit organischen Körpern so gut wie ausgeschlossen blieb, wiederholt und wieder die Bildung von Kohlensäure beobachtet.

Schortel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen von M. Hönig und E. Zutzek (*Monatsh. für Chem.* 4, 738—752). Wegen der Widersprüche in den Angaben

früherer Forscher in Betreff der Oxydirbarkeit der Sulfide und der Salze der niederen Sauerstoffverbindungen des Schwefels mittelst Kaliumpermanganat haben die Verfasser die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufgenommen. 1) Unterschweiflige Alkalien werden durch Chamäleonlösung in essigsaurer Lösung nur unvollkommen oxydirt, es entsteht neben Schwefelsäure Dithionsäure und zwar in um so grösserer Menge, je mehr Essigsäure frei vorhanden ist. Etwas besser gestaltet sich die Oxydation bei Anwendung neutraler Flüssigkeiten und sie ist vollständig bei Anwesenheit freien Alkalis oder dessen Carbonats. In den beiden letzten Fällen von Anfang an, in saurer Lösung erst im Verlaufe der Reaktion, scheidet sich ein Braunsteinniederschlag ab, der bei Verwendung von neutralen und alkalischen Flüssigkeiten die Zusammensetzung $\text{KH}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ besitzt (nicht wie Morawski und Stingl bei anderer Gelegenheit, vergl. *diese Berichte* XI, 1933, angeben, $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$). 2) Schweflige Alkalien werden in saurer Lösung unvollkommen, in neutraler und alkalischer vollkommen oxydirt. Dagegen ist die Menge des Kaliumpermanganats, welche zur vollständigen Oxydation der Sulfit erfordert wird, abhängig von der Concentration der Permanganatlösung, und um so bedeutender, je concentrirter die Lösung ist. Die Manganniederschläge, welche hierbei erhalten werden, besitzen wechselnde Zusammensetzung. 3) Schwefelalkalien werden in der Kälte unvollständig oxydirt, es entstehen neben Schwefelsäure Schwefel und Trithionsäure; in der Kochhitze werden sie so gut wie vollständig oxydirt.

Pinner.

Ein Beitrag zur Geschichte der Constitution des Bleichkalkes von L. Trant O'Shea (*Chem. Soc.* 1883, 410—424). Verfasser weist zunächst durch eine Versuchsreihe nach, dass die von Stahlschmidt (*diese Berichte* VII, 869) aufgestellte Formel der bleichenden Verbindung $\text{Ca} \cdot \text{OH} \cdot \text{OCl}$ mit den Analysen von Bleichkalken nicht im Einklange sei (was Lunge und Schäppi, deren Arbeiten dem Verfasser unbekannt zu sein scheinen, bereits mit genügender Schärfe gethan hatten (siehe *Dingl. Journ.* 287, 63 und Wagner, *J. B.* 1881, 281, d. Ref.). In einer weiteren Versuchsreihe wurde Chlorkalk mit absolutem, über Kalk destillirtem Alkohol erschöpft, um Chlorcalcium zu lösen und der unlösliche Rückstand analysirt. Da sich in demselben der gebundene Kalk zur Gesamtmenge des Chlors wie 1:2 zum wirksamen Chlor wie 1:1 und das wirksame Chlor zum Gesamtchlor wie 1:1 verhält, so ist damit eine weitere Stütze für Odtings Formel gewonnen.

Die Lösung von Bleichkalk wurde in ein grösseres Gefäss mit Wasser gestellt und diffundiren gelassen. Es diffundirte die bleichende Verbindung langsamer als das Chlorcalcium. Dadurch ist die Spal-

tung der Verbindung $\text{Ca} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ durch Wasser in unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium veranschaulicht.

Schortel.

Ueber die Stellung des Thalliums in der chemischen Systematik und dessen Vorkommen im Sylvin und Carnallit von Kalusz von Julian Schramm (*Ann. Chem. Pharm.* 219, 374—384). Verfasser hat im Carnallit von Kalusz spektroskopische Spuren von Rubidium und von Thallium, im Sylvin Spuren von Thallium, aber kein Rubidium und kein Cäsium gefunden. Im Kainit konnten in beiden Mineralien weder Thallium, noch Rubidium, noch Cäsium aufgefunden werden. Verfasser zählt das Thallium auf Grund aller bisherigen Erfahrungen über dasselbe zu den Alkalien.

Pinuer.

Organische Chemie.

Ueber verschiedene Fälle von Atomumlagerungen im Molekül von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 203—204). Sogenannte Atomumlagerungen lassen sich oft durch Zwischenreaktionen erklären. Verfasser giebt z. B. für die Bildung des secundären (statt des primären) Propylalkohols aus Zinkmethyl und Aethylenjodhydrin (Butlerow und Ossokin, *Ann.* 145, 257) folgende Reaktionsgleichungen: $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OZnCH}_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OZnCH}_3 + \text{HJ} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} + \text{ZnJCH}_3$; $\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{COH}$; $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)$ u. s. w. Der Bildung von Fumarsäureäther aus Maleinsäureäther und Jod (Anschütz, *diese Berichte* XII, 2282) geht gewiss (in Folge der Entstehung geringer Mengen Jodwasserstoffsäure) die Bildung von Jodbernsteinsäureäther voran. Die Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Säuren wird durch die Annahme einer vorangehenden Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHHCl})_2$ erklärt, welches in $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und 2Cl zerfällt; das Chlor verkettet nun unter Elimination von Wasserstoff je 2 Phenylkerne. Der Bildung von Diazobenzol geht vielleicht diejenige von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{ONO}_2 \end{matrix}$ voraus.

Gabriel.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe von Br. Lachowicz (*Ann.* 220, 168—188). Um die Constitution einiger aus dem galizischen Petroleum isolirten Kohlenwasserstoffe zu erkennen, hat Verfasser zur Vergleichung mit den natürlich vorkommenden Verbindungen das Decan und das Octan synthetisch dargestellt, und diese in möglichst chemisch reinen Zustand übergeführt. So wurde

das Diisoamyl, $C_{10}H_{22}$, bereitet, indem aus käuflichem Amylalkohol durch Fraktionirung der bei $130.5-131.5^{\circ}$ siedende, als optisch inactiv befundene Antheil in das Bromid übergeführt wurde. Dieses zeigt erst nach Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid den richtigen Siedepunkt bei 734.4 mm Barometerstand 120.6° , und besitzt bei 22° die Dichte 1.2058. Durch Behandlung mit Chlorcalcium oder entwässertem Kupfersulfat kann das Bromid nicht völlig wasserfrei erhalten werden und siedet dann bei $118.2-119.2^{\circ}$. Das mittelst Natrium aus dem Bromid gewonnene Diisoamyl siedet constant bei 157.1° (Barometerstand 732.8 mm) und besitzt bei 22° die Dichte 0.72156. Es hat angenehmen, sehr schwachen Geruch, gar keinen Geschmack, entzündet sich erst nach dem Erwärmen auf 53° , löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Theilen Eisessig, wird weder von Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen und ist optisch inactiv. Durch Einwirkung von Brom, welches im direkten Sonnenlicht heftig, im zerstreuten Licht langsam wirkt, erhält man eine schwarze Flüssigkeit, aus der selbst bei der Destillation im Vacuum kein Decylbromid isolirt werden konnte, da sich dieses stets unter Bromwasserstoffabspaltung in Decylen verwandelte. Das Decylen wurde als stark aromatisch riechende, bei $161.2-162^{\circ}$ siedende Flüssigkeit (Barometerstand 744 mm) von der Dichte 0.7387 bei 20° erhalten.

Das normale Decan wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Octylbromid mit überschüssigem Aethylbromid als ein bei $169-170^{\circ}$ siedendes Oel (Barometerstand 742 mm) von der Dichte 0.73097 bei 18° erhalten. Es ist geschmacklos, fast geruchlos, und besitzt dieselbe Löslichkeit wie Diisoamyl. Es entzündet sich nach dem Erwärmen auf 55° . Als Nebenprodukt wurde hierbei das Dioctyl, $C_{16}H_{34}$, als bei $19-20^{\circ}$ schmelzende Krystallmasse gewonnen.

Das secundäre Octylbromid ist, entgegen den bisherigen Angaben, in reinem Zustande durchaus nicht bei der Destillation zersetzbar, es siedet constant bei $187.5-188.5^{\circ}$ (Barometerstand 741 mm), besitzt orangeähnlichen Geruch und beginnt erst bei 260° sich zu zersetzen. Seine Dichte ist 1.0989 bei 22° . — Das daraus dargestellte Octylen siedet constant bei 122.4° (739 mm Luftdruck), hat die Dichte 0.7222 bei 22° und besitzt angenehmen Geruch. — Aus secundärem Octylbromid und Aethylbromid konnte kein Decan dargestellt werden, dagegen entsteht hierbei das secundäre Dioctyl als dicke, bei $262-263^{\circ}$ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0.80011 bei 18° .

Pinner.

Ueber die Bestandtheile des galizischen Petroleums von Br. Lachowicz (*Ann.* 220, 188—206). Aus den niedrig siedenden Antheilen des galizischen Petroleums hat Verfasser an gesättigten

Kohlenwasserstoffen isolirt 1) das Isopentan (Sdp. 29—30°), das von Brom nicht angegriffen und durch Chlor in ein bei 99.8—100.5° siedendes Chlorid von der Dichte 0.8703 bei 20° übergeführt wird; 2) das normale Pentan (Sdp. 37°, $d = 0.6267$ bei 14°), welches durch Chlor in zwei Chlorüre verwandelt wird, eines vom Sdp. 106° und der Dichte 0.8732 bei 20° und ein zweites vom Sdp. 104°; 3) ein Hexan vom Sdp. 60—61°; 4) ein Hexan vom Sdp. 70° und der Dichte 0.6985 bei 14°; 5) ein Heptan vom Sdp. 98.2—99.4° in nicht ganz reinem Zustande; 6) ein Nonan vom Sdp. 147.5—148.5°; schliesslich 7) ein Decan vom Sdp. 162—153° und ein Decan vom Sdp. 162—163°.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe enthält das galizische Petroleum nicht und Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass auch das Petroleum anderer Fundorte ursprünglich keine derartigen Kohlenwasserstoffe enthalte, sondern dass diese erst durch Zersetzung der hochsiedenden Antheile des Petroleums in dasselbe gelangen.

Dagegen konnte er in seinem Petroleumbenzin aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, durch Ueberführung derselben in ihre Nitroverbindungen mit Sicherheit nachweisen.

Endlich glaubt Verfasser auf die Anwesenheit der hydrürten, aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem höheren specifischen Gewicht der einzelnen Fraktionen seines Petroleums nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe schliessen zu können.

Pinner.

Ueber den Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom activen Amylalkohol derivirenden Aethane von Feodor Just (Ann. 220, 146—157). Verfasser hat versucht, eine Reihe von Derivaten des optisch activen Amylalkohols darzustellen, um sie auf ihre Activität zu prüfen. Bekanntlich hat Le Bel das Amyljodid in Methylamyl, d. h. Methyläthylmethan, übergeführt, so die Asymmetrie des einen asymmetrischen Kohlenstoffs im Amylalkohol aufgehoben und gefunden, dass in der That das so entstandene Produkt optisch inactiv ist. Der active Amylalkohol wurde nach Le Bel's Verfahren durch Einwirkung von Salzsäuregas auf käuflichen Amylalkohol dargestellt und zeigte in 200 mm langer Schicht eine Linksdrehung von 4.6°. Sein Jodür besass eine Rechtsdrehung von 7.51° bei 16°. Das Methylamyl vermochte jedoch Verfasser nicht daraus darzustellen. Das durch Zink und Salzsäure daraus gewonnene Pentan, Dimethyläthylmethan, welches bei 30° siedete und die Dichte 0.6375 bei 13° besass, zeigte aber ebenfalls nicht die geringste Spur von Drehung. Das aus Amyljodür und Aethyljodür mittelst Natrium dargestellte Methyläthylpropylmethan siedet bei 91° und hat die Dichte 0.6895 bei 20°.

Dieser Kohlenwasserstoff, in welchem also die Asymmetrie des Kohlenstoffs erhalten ist, ist optisch activ und dreht in 200 mm langer Schicht 5.39° nach rechts. Ferner ist das aus dem Amyljodür dargestellte Diamyl, welches bei 160° siedet und die Dichte 0.7463 bei 22° besitzt, optisch activ und dreht in 200 mm langer Schicht bei 22° 12.97° nach rechts.

Pinner.

Ueber einige Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre von Karl Bauer (*Ann.* 220, 158—168). Die von Dobbin zuerst beobachtete allmähliche Umsetzung des tertiären Butyljodürs mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist, wie Verfasser gefunden hat, für die tertiären Alkyljodüre eine allgemeine. So setzt sich tertiäres Amyljodür beim Schütteln mit Wasser schon innerhalb einer halben Stunde in Jodwasserstoff und Aethyldimethylcarbinol um. Auch Methylalkohol setzt sich mit tertiärem Amyljodür bei zweistündigem Erhitzen auf $100\text{--}110^\circ$ um zu Jodmethyl und tertiärem Amylalkohol, mit tertiärem Butyljodür aber erst nach achtstündigem Erhitzen in Jodmethyl und Trimethylcarbinol. Methylacetat setzt sich bei siebenstündigem Erhitzen mit tertiärem Amylalkohol um zu Jodmethyl, Amylen und Essigsäure, mit tertiärem Butyljodür bei 10stündigem Erhitzen zu Jodmethyl, Butylen und Essigsäure.

Pinner.

Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd von Alfred Waage (*Monatsh. für Chem.* 4, 708—732). Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von Propionaldehyd in Petroleumäther, so scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag Propionaldehyd-Ammoniak ab. Sobald derselbe aber aus der Kältemischung herausgenommen wird, zerfließt er und theilt sich in zwei Schichten von denen die untere aus Wasser besteht, welches von der oberen Flüssigkeit beträchtliche Mengen gelöst erhält, während die obere ein schwach gelbes, in Wasser ziemlich lösliches, höchst widerlich riechendes beim Stehen dickflüssiger und dunkler werdendes Oel ist. Beim Stehen an der Luft durch Kohlensäureanziehung, schneller beim Durchleiten von Kohlensäure lässt dieses Oel grosse asymmetrische Tafeln sich ausscheiden, welche in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser unlöslich sind, bei 74° schmelzen und die Zusammensetzung, $C_{15}H_{29}N_3$, besitzen. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sich die Verbindung; ebenso wird sie mit Heftigkeit durch Mineralsäuren zersetzt und zwar entstehen in letzterem Falle Propionaldehyd, Methyläthylacrolein, $C_6H_{10}O$, Ammoniak und Parvolin, $C_9H_{13}N$, nach quantitativ durchgeführten Versuchen in solchen Mengen, dass die Zersetzung nach der Gleichung erfolgt: $2C_{15}H_{29}N_3 + 6H_2O = 5C_3H_6O + C_6H_{10}O + 5NH_3 + C_9H_{13}N + H_2$. Ueber den Verbleib des Wasserstoffs hat Verfasser jedoch nichts ermitteln können. Der Verbindung,

$C_{15}H_{29}N_3$, schreibt Verfasser die Constitution, $C_3H_6 : N . C_3H_6 . NH . C_3H_6 . N : C_6H_{10}$, zu. Die Rolle, welche die Kohlensäure bei der Entstehung dieser Verbindung spielt, konnte ebenfalls nicht ermittelt werden.

Durch Erhitzen des Rohöls in geschlossenen Röhren auf 230° erhielt Verfasser als Zersetzungsprodukte neben basischen Körpern neutrale Oele. Der Röhreninhalt wurde angesäuert, die neutralen Körper mit Wasserdampf überdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und gleichfalls überdestillirt. Aus den neutralen Oelen, welche von $120-200^{\circ}$ siedeten, konnte keine einheitliche Substanz isolirt werden, die basischen Oele schieden sich in einen bei 160° siedenden Antheil, den Verfasser aus der theilweisen Analyse des Platinsalzes als Picolin anspricht, und in einen bei $198-200^{\circ}$ (corr.) siedenden Theil, der die Hauptmenge bildete und als Parvolin sich erwies. Letzteres, durch fraktionirtes Umkrystallisiren des Platinsalzes gereinigt, ist eine farblos bleibende, stark lichtbrechende, intensiv aromatisch riechende, äusserst bitter schmeckende Flüssigkeit, die Fichtenholz gelb färbt, mit Pikrinsäure eine in gelben Blättchen krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung, mit Tannin eine in Alkohol leicht lösliche, flockige Fällung, mit Phosphorwolframsäure eine bläulich weisse, mit Kaliumquecksilberjodid eine gelblich weisse Fällung, mit Jodjodkalium eine braune mit Kaliumwismuthjodid eine dunkelbraune Fällung giebt und ein zerfliessliches Golddoppelsalz liefert.

Dieselben beiden Basen erhält man auch beim Erhitzen der Verbindung, $C_{15}H_{29}N_3$, auf 200° und zwar in besserer Ausbeute, als bei der Zersetzung derselben durch Säuren. Ferner werden dieselben ebenso wie die neutralen Produkte erhalten beim Erhitzen des mit Ammoniakgas gesättigten Condensationsproduktes des Propylaldehyds, des $C_6H_{10}O$, auf 150° .

Bei der Oxydation des Parvolins mit Kaliumpermanganat entsteht eine Pyridinbicarbonsäure, $C_7H_5NO_4$. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Cadmiumsulfat, das Cadmiumsalz $C_7H_5NO_4 \cdot Cd + 4H_2O$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, aus dem die freie Säure als eine in kreidigen, mikroskopischen Nadeln krystallisirende, bei 219° schmelzende Substanz gewonnen wurde. Sie giebt mit Eisenvitriol rothe Farbenreaktion, giebt mit Bleizucker einen nur in Salpetersäure löslichen Niederschlag und mit Kupferacetat eine blaugrüne, wasserfreie Fällung. Ihrem Schmelzpunkt nach scheint sie mit Lutidinsäure identisch zu sein. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Pyridin.

Bemerkungen des Verfassers über die Stickstoffbestimmungen nach Dumas können hier übergangen werden.

Pinner.

Methyl- β -Butylketon und einige seiner Derivate von Joh. Wislicenus (*Ann.* 219, 307—321). Durch Verseifen des Methyläthylacetessigäthers hat Verfasser neben Methyläthyllessigsäure das Methyl- β -butylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, als bei 118° siedendes, pfefferminzartig riechendes Oel ($d = 0.8181$ bei 14°) erhalten. Durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische und auf Wasser aufschwimmende Lösung des Ketons wurde daraus das Methyl- β -butylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, als bei 134° siedendes Oel ($d = 0.8307$ bei 18°) und das entsprechende Pinakon, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$, als zähe, bei $248—250^\circ$ siedende Masse, die durch Schwefelsäure anscheinend in zwei Pinakoline, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, (Sdp. $217—223$) umgewandelt wird, gewonnen. Das Carbinol wurde darauf durch Sättigen mit Jodwasserstoffgas in das nicht destillierbare Jodid übergeführt und dieses mit Zink und Essigsäure reducirt. Hierbei findet jedoch kein glatter Uebergang in das Methyldiäthylmethan statt, sondern die Reaktion verläuft wie es scheint im Sinne der Gleichung $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Das Reaktionsprodukt nämlich liefert bei der Fraktionirung ein zwischen $63—65^\circ$ siedendes Gemenge von Hexan und Hexylen, welches sowohl mit Schwefelsäure wie mit Jodwasserstoff behandelt, das reine Hexan (Methyldiäthylmethan) als ein petroleumartig riechendes, bei 64° siedendes Oel ($d = 0.6765$) liefert. Neben dieser Fraktion erhält man bei $115—130^\circ$ siedende Oele, aus denen sich bei $122—122.5^\circ$ siedendes Methyldiäthylcarbinol isoliren liess (durch die Einwirkung des Wassers oder der Säure auf das Hexylen entstanden), ferner bei $196—199^\circ$ siedendes Dihexylen und noch höher siedende Condensationsprodukte.

Pinner.

Untersuchungen über monohalogensubstituirte Crotonsäuren. Zersetzung mit Alkalien von Richard Friedrich (*Ann.* 219, 322—368). Da nach den Untersuchungen von Fittig und von Erlenmeyer bei der Zersetzung der Monochlor- und Monobromfett-säuren durch Alkalien ganz bestimmte Gesetze obwalten, indem die in der α -Stellung substituirten Säuren hierbei Oxysäuren, die in der β -Stellung substituirten hauptsächlich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Säuren der Acrylsäurereihe, daneben noch unter Kohlensäureabspaltung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, endlich die in der γ -Stellung substituirten Säuren die in ihre Lactone leicht übergehenden γ -Oxysäuren liefern, hat Verfasser versucht, ob derartige Gesetzmässigkeiten auch bei den monohalogensubstituirten Säuren der Acrylsäurereihe vorhanden sind und die β -Chlorisocroton-säure vom Schmelzpunkt 59.5 , die β -Chlorcroton-säure vom Schmelzpunkt 94.5 , die α -Chlorcroton-säure vom Schmelzpunkt 97.5° und die α -Methyl- β -Chlorcroton-säure vom Schmelzpunkt 69.5° mit Alkalien zersetzt.

Beim Erwärmen der β -Chlorisocrotonsäure $\text{CH}_2=\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit concentrirter alkoholischer Kalilauge tritt bei $115-120^\circ$ unter geringem Schäumen Reaktion ein. Das in Wasser aufgenommene Reaktionsprodukt wird mit Aether überschichtet und mit so viel Schwefelsäure, als zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich ist, versetzt und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich eine gegen Mineralsäuren sehr empfindliche Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, Aethoxycrotonsäure, in weissen anscheinend monoklinen Prismen aus, die bei 137.5° unter Gasentwicklung schmelzen, deren Kaliumsalz aus Wasser in langen, spiessigen Nadeln mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, deren Ammoniumsalz beim Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak verliert und deren neutrale Lösung mit Blei-, Kupfer-, Zink-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Cadmiumsalzen Niederschläge giebt. Das als Fällung zu erhaltende Silbersalz liefert mit Jodäthyl den Aethyläther der Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, welcher in anscheinend rhombischen, bei 30° schmelzenden und bei 24° erstarrenden Tafeln krystallisirt. Neben der Aethoxycrotonsäure konnte nur etwas aus ihr in secundärer Reaction entstandene Essigsäure nachgewiesen werden. Genau dieselben Produkte erhält man bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorisocrotonsäure bei $115-135^\circ$. Eine methylalkoholische Kalilösung giebt bei gleicher Behandlung mit der Chlorisocrotonsäure die Methoxycrotonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, welche bei 128.5° unter Gasentwicklung schmilzt, vor dem Schmelzen sublimirt und leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich ist. — Die Aethoxycrotonsäure zersetzt sich schon beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Aceton und Alkohol ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2$), beim Erhitzen mit Kali auf 230° in Essigsäure und Alkohol.

Erhitzt man die β -Chlorisocrotonsäure mit wässriger Kalilauge, so entsteht neben etwas Aceton, welches in um so geringerer Menge aufzutreten scheint, je verdünnter die Lauge ist, die bekannte bei 76.5° schmelzende Tetrolsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$.

Auf β -Chlorcrotonsäure, $\text{CII}_3 \cdot \text{CCl} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wirkt Natriumäthylat schon bei $70-80^\circ$ ein und erzeugt daraus die oben beschriebene, bei $137-138^\circ$ schmelzende Aethoxycrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Concentrirte Kalilauge zersetzt die Chlorcrotonsäure lediglich in Aceton und Kohlensäure, verdünnte Kalilauge dagegen in Tetrolsäure.

Die α -Chlorcrotonsäure aus Butylchloral wird von Natriumäthylat bei 215° noch nicht zersetzt, von concentrirter Kalilauge bei 200 bis 225° in Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und eine syrupartige Säure, anscheinend $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, zerlegt.

Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus Methylacetessigäther und Phosphorpenntachlorid bereitet, liefert ein in Alkohol leicht lösliches undeutlich krystallisirendes Magnesium-

salz, $(C_3H_5ClO_2)_2Mg + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$ und ein ebenfalls in Alkohol leicht lösliches Zinksalz, $(C_3H_5ClO_2)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mit Natriumäthylat auf $150-160^\circ$ erhitzt, giebt die Säure α -Methyl- β -Aethoxycrotonsäure, welche aus Aether in undeutlichen Prismen krystallisiert, bei $131-133^\circ$ schmilzt und durch verdünnte Säuren leicht zersetzt wird. Durch concentrirte Kalilauge wird die Methylchlorcrotonsäure bei $140-160^\circ$ in Methyläthylketon und Kohlensäure zerlegt, durch verdünnte Kalilauge nicht verändert.

Wegen der Gleichheit der Zersetzungsprodukte durch Alkalien nimmt Verfasser an, die β -Chlorisocrotonsäure habe die Constitution $CH_3.CCl=CH.CO_2H$ und sei nur physikalisch isomer der β -Chlorcrotonsäure. Letztere (Schmelzpunkt 94.5°) geht, wie ein besonderer Versuch zeigte, beim 20stündigen Erhitzen auf $150-160^\circ$ in erstere (Schmelzpunkt 59.5°) über.

Pinner.

Versuche zur Darstellung einer α -Chlorcrotonsäure von Richard Friedrich (*Ann.* 219, 368—374). Um die Constitution der aus Butylchloral erhältlichen Monochlorcrotonsäure als $CH_3.CH:CCl.CO_2H$ sicherzustellen, hat Verfasser zunächst auf Tetrolsäure Salzsäure einwirken lassen, dadurch zwar eine Chlorcrotonsäure als Additionsprodukt erhalten, aber lediglich die bei 94.5° schmelzende β -Chlorcrotonsäure. Dagegen gelang es, durch Einleiten von Chlor in Crotonsäure, eine Dichlorbuttersäure, $CH_3.CHCl.CHCl.CO_2H$, und aus dieser durch Erhitzen unter Salzsäureabspaltung ein Gemenge von zwei Chlorcrotonsäuren zu erhalten, von denen die β -Chlorcrotonsäure durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf $80-90^\circ$ leicht zerstört werden konnte, so dass die α -Säure zurückblieb. Diese erwies sich nun identisch mit der aus Butylchlorid erhaltenen.

Pinner.

Ueber die Bildung der Blausäure von K. W. J. Schoor (*Rec. trav. chim.* 2, 125—126, aus *Nieuw Tijdschr. v. Pharm. van Haaxmann en Legebeke*, Juni 1883, 163). Zahlreiche Fälle, welche der Verfasser aufzählt, führen ihn zu der Vermuthung, dass sämtliche Substanzen, welche Chloro-, Bromo- oder Jodoform liefern, mit Salpetersäure behandelt Blausäure geben, beide Reaktionen sollen durch die Gruppe C_2H_2 bedingt sein.

Gabriel.

Ueber eisenfreies Rhodanaluminium von Gottlieb Stein (*Dingl. Journ.* 250, 36—37). Das im käuflichen Rhodanaluminium enthaltene Eisen ist meist als $Fe_2(CNS)_6$ vorhanden, welches sich in Aether mit rother Farbe löst; es kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether der Rhodanaluminiumlösung entzogen und nach dem Verdunsten der Extrakte im Rückstand bestimmt werden.

Gabriel.

Cyansilber-Silbernitrat von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 154). Das durch Auflösen von Silbercyanid in concentrirter heisser

Silbernitratlösung von Wöhler dargestellte und als $\text{AgNO}_3 + 2 \text{AgCN}$ beschriebene Doppelsalz ist nach des Verfassers Versuchen nach der Formel $\text{AgCN} \cdot 2 \text{AgNO}_3$ zusammengesetzt. Schertel.

Eine Reaktion zwischen Cyanquecksilber und Silbernitrat in Gegenwart von Ammoniak von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 161). Wird eine starke Lösung von Silbernitrat mit Ammoniak vorsichtig versetzt, bis sich der Niederschlag eben wieder löst und dann allmählich eine Lösung von Cyanquecksilber zugegeben, so entsteht ein Niederschlag seidenartiger Nadeln, welchem die Formel $2 \text{HgO} \cdot \text{Hg Cy}_2 \cdot 7 \text{Ag Cy}$ zukommt. Schertel.

Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf Leucin und analoge Substanzen von G. Koerner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XIII, 342—350). Leucin (aus Casein bereitet) wird, ähnlich dem Tyrosin, (vergl. diese Berichte XV, 529) durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat (je 3 Moleküle auf 1 Molekül Leucin) in ein aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz des Trimethylleucinjodids, $\text{C}_5\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \\ \text{COOK} \end{matrix}$, verwandelt. Eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure scheidet aus letzterem Salz das Jodid des Leucinbetaïns, $\text{C}_5\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, in sternförmig vereinigten in Wasser leicht löslichen Prismen (Schmp. 191°) ab. Wird dieses Jodid mittelst Silberoxyd entjodet, so entsteht eine alkalische Flüssigkeit, welche sich durch Destillation spaltet in Trimethylamin und eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, die der Hydrosorbinsäure ähnlich ist, aber nicht mit ihr identificirt werden konnte. In kleiner Menge bildet sich nebenbei Leucinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (Schmp. 72°). Die analogen, aus synthetischem Leucin (aus Isovalerialdehyd) mittelst Jodmethyl dargestellten Körper sind den vorher beschriebenen sehr ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch. — Die Fähigkeit, bei Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat beständige Kaliumsalze der Trimethyljodide zu bilden, besitzt auch das Glycocoll und α -Alanin, sie scheint mithin eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Amidosäuren zu sein. Döbner.

Zur Synthese des Lecithins von F. Hundeshagen (*Journ. pr. Chem.* 28, 219—255). Bei dem, vorläufig noch nicht gelungenen, Versuch der Synthese des Lecithins ging der Verfasser von der Distearylglycerinphosphorsäure aus. Dieselbe vereinigt sich mit Neurin nicht zu Lecithin und es wird dadurch wahrscheinlich, dass das letztere keine salzartige Verbindung, sondern dass in ihm, wie es Strecker annimmt, das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phosphorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure verbunden ist.

Zur Herstellung der eben genannten Säure wurde zunächst nach der Methode von Berthelot reines Monostearyl-glycerin bereitet und dieses in Distearyl-glycerin verwandelt, indem äquivalente Mengen von ersterem und von Stearinsäure so lange auf 150—180° erhitzt wurden, bis etwa die berechnete Menge Wasser abdestillirt war. α -Distearyl-glycerin löst sich in 150 Theilen siedenden Alkohols, viel weniger in kaltem, leichter aber in Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Aethyläther. Es schmilzt bei 76.5°. Die Ammonium- und Natriumverbindung desselben sind sehr unbeständig, die Acetylverbindung lässt sich aus alkoholischer oder ätherischer Lösung krystallisirt erhalten. In den Mutterlaugen des α -Distearyl-glycerins ist wahrscheinlich der von Berthelot Distearin genannte Körper neben andern enthalten. Durch mehrstündiges Erhitzen von Distearyl-glycerin mit dem gleichen Gewicht Phosphorsäureanhydrid auf 100—110° wird die gepaarte Phosphorsäure dargestellt. Das durch Kochen mit Soda gewonnene, in Alkohol sehr schwer lösliche Natronsalz ist in warmem Aether, Petroleumäther und Benzol ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten in Form mikroskopischer Nadeln. Das Kali- und Ammonsalz krystallisiren etwas besser.

Die Salze der schweren Metalle sind amorph. Mit Wasser gekocht zerfällt nur das Silbersalz und das Quecksilbersalz, die übrigen sind beständig. Das neutrale Neurinsalz bildet mikroskopische Nadeln. Das saure Neurinsalz, durch Zusammenbringen der berechneten Mengen als wachsartige Masse erhalten, wird von salzsaurem Platinchlorid unter Abscheidung von Neurin zersetzt und unterscheidet sich hierdurch von dem isomeren Lecithin. Die freie Distearyl-glycerin-phosphorsäure wird am besten durch Erhitzen des Ammonsalzes auf 140° erhalten. Sie krystallisirt aus Lösungen in Alkohol, Aether oder Benzol beim Verdunsten des Lösungsmittels in sehr feinen Nadeln, wird bei 55° butterartig und ist bei 62.5° geschmolzen. In warmem Wasser und verdünnter Essigsäure ist sie etwas löslich, unlöslich in Mineralsäuren, leicht löslich in wässrigem, schwer löslich in alkoholischem Alkali. Beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zerfällt sie allmählich in Glycerin, Phosphorsäure und Stearinsäure. Das Chlorid der Säure, aus Distearyl-glycerin und Phosphoroxychlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol beim Verdunsten des Lösungsmittels in keilförmigen, dreieckigen Blättchen. Es ist hygroskopisch und zerfällt mit Wasser sehr leicht. Zwei andere phosphor- und stearylhaltige Säuren sind vom Verfasser nicht in vollkommen reinem Zustand erhalten worden. — Ein bei 30° schmelzendes, krystallisirtes, in warmem Alkohol leicht lösliches Monostearyldi-glycerin wurde durch Erhitzen der berechneten Mengen der Componenten auf 250° erhalten. — Beim Erhitzen von Glyceryltribromid, phosphorsaurem Silber und absolutem Alkohol auf 200° scheinen sich

zwei isomere Diäthylglycerinphosphorsäuren zu bilden. — Weiter theilt der Verfasser über das krystallographische Verhalten verschiedener Neurinverbindungen folgendes mit. Das salzsaure Neurin krystallisirt bald in Nadeln, bald in dünnen, rhombischen Blättern, die nach einiger Zeit in Büschel zerfliesslicher Nadeln übergehen. Das Jodid des salzsauren Neurins, $C_5H_{13}NClJ$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Prismen, aus kalter Lösung beim Verdunsten derselben in rhombischen Blättern, das Jodid, $C_5H_{13}NJ_2$, nur in Blättern. Das salzsaure Neurinplatinchlorid ist trimorph. Es krystallisirt in prächtigen, orangefarbenen Prismen bei Abkühlung der warm gesättigten Lösung, in rothbraunen rhombischen Tafeln aus einer gesättigten Lösung von gewöhnlicher Temperatur beim Eindunsten derselben und in regulär-octaëdrischen Krystallen aus einer warm gesättigten. 15 pCt. Alkohol enthaltenden Lösung beim Erkalten und beim Verdunsten der Mutterlaugen. Alle drei Formen krystallisiren ohne Wasser. Die Prismen und Octaëder verwandeln sich, wenn nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit, leicht in rhombische Tafeln, welche Umwandlung unter dem Mikroskop zu verfolgen ist. Das hier verwendete Neurin wurde nach der Vorschrift von Diakonow aus Hühnereidotter dargestellt. Aus 3 kg Dotter wurden 48–52 g des Platindoppelsalzes erhalten, entsprechend einem Lecithingehalt des Dotters von 4.2 bis 4.4 pCt. Neben diesem Platinsalz erhielt der Verfasser ein dem ähnliches, aber schwerer lösliches, in welchem ein höheres Homologes des Neurins enthalten zu sein schien. Schotten.

Ueber Thioxalsäureäther von F. Morley und J. Saint (*Chem. Soc.* 1883, I, 400). Thioxalsäureäther, $C_6H_{10}SO_3$, bildet sich, wenn Mercaptan unter Abkühlung langsam zu Chloroxaläther getropft wird und gegen Ende der Reaktion noch kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt wird. Er ist ein farbloses, bei 217° siedendes Liquidum, von schwachem, knoblauchähnlichem Geruch; specifisches Gewicht 1.1446 bei 0° . An der Luft, mit Wasser und mit Alkalien, zerfällt der Aether leicht in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan. Durch trockenes Ammoniak wird er in Oxamethan verwandelt. Schotten.

Constitution der natürlichen Fette von J. Alfred Wanklyn und William Fox (*Chem. news* 48, 49). Neben den gewöhnlichen Glyceriden kommen in manchen natürlichen Fetten und Oelen Aether vom Isoglycerin oder von dessen Homologen vor, welche bei der Verseifung kein Glycerin geben. Isoglycerin hat die Formel $C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, lässt sich nicht isoliren und sollte geben: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$. Gabriel.

Ueber Maltose von A. Herzfeld (*Ann.* 220, 206–224). Verfasser hat Maltose in grösserer Menge rein dargestellt, beschreibt diese Darstellung ausführlich, hat noch einmal das Drehungsvermögen der-

selben untersucht und übereinstimmend mit Soxhlet gefunden, und verschiedene Derivate derselben bereitet. Das Natriumsalz ist $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, das Calciumsalz $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$, das Baryumsalz $C_{12}H_{20}BaO_{11} + H_2O$, das Strontiumsalz $C_{12}H_{20}SrO_{11} + H_2O$ zusammengesetzt. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Maltose die Octacetylverbindung, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, welche schwach bitter schmeckt, bei $150-155^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 81.18$ besitzt. Diese Verbindung ist verschieden von der gleich zusammengesetzten Octacetylverbindung der Diglucose, welche 22° niedriger schmilzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 22.50$ besitzt.

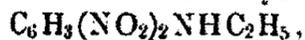
Bekanntlich ist nach den Bestimmungen von Soxhlet das Reduktionsvermögen der Maltose der Fehling'schen Lösung gegenüber ungefähr $\frac{2}{3}$ so gross wie das der Glucose. Versetzt man aber eine Maltoselösung, welche mit überschüssiger Fehling'scher Lösung behandelt worden war, nach dem Filtriren mit Salzsäure, bis diese in freiem Zustand in der Lösung vorhanden ist, so erlangt das Filtrat langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen wieder die Fähigkeit, abermals Fehling'sche Lösung und zwar etwa halb so viel wie ursprünglich zu reduciren, so dass die Summe beider Reduktionen ungefähr so gross wird wie die Reduktionsfähigkeit der Glucose, d. h. der Maltose nach der Inversion, ist. Verfasser schliesst daraus, dass die Maltose nicht eine Diglucose sei, sondern ein viel höheres Molekulargewicht besitze. Es verhält sich demnach in Bezug auf ihre reducirende Kraft die Maltose analog dem Milchzucker. — Ebenso wenig wie vom Milchzucker gelingt es von der Maltose Verbindungen mit Bromnatrium oder Chlornatrium herzustellen.

Planer.

Ueber die Darstellung des Mesitylens von Eugène Varenne (*Bull. soc. chim.* 40, 266—267). Durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton wurde kein oder nur äusserst wenig Mesitylen erhalten. Bessere Resultate giebt folgendes Verfahren: 180 g Aceton werden mit 300 g Schwefelsäure vermischt und dann nach einstündigem Stehen gleichmässig erwärmt. Wenn alsdann die Masse sich aufblähen will, mässigt oder entfernt man die Flamme und leitet gleichzeitig so lange Wasserdampf ein, als noch Oelstreifen von Mesitylen im Kühler erscheinen. Es werden etwa 40 g Rohprodukt erhalten, welches man durch Waschen mit Soda, Aufnehmen mit Aether u. s. w. reinigt.

Gabriel.

Ueber einige Nitroprodukte der Mono- und Dialkylaniline von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 2, 103—116 [vgl. diese Berichte XVI, 1376]). α -Dinitromonoäthylanilin,



wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen von α -Dinitrobrombenzol und Aethylamin erhalten, schmilzt bei 113—114°, bildet gelbe Krystalle, löst sich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther und Wasser, und zerfällt durch concentrirte Kalilösung in α -Dinitrophenol und Aethylamin. α -Dinitromonomethylanilin (Leymann, *diese Berichte* XV, 1234) wird bequemer aus α -Dinitrobrombenzol u. s. w. bereitet. Trinitromonomethylanilin (Methylpikramid) entsteht aus Pikrylchlorid und Methylamin (kein Ueberschuss, sonst schlechte Ausbeute) in hellgelben, bei 110—111° schmelzenden Nadeln, welche sich sehr leicht in Benzol lösen. Trinitrodimethylanilin (Dimethylpikramid), analog aus Dimethylamin bereitet (mit überschüssigem Pikrylchlorid erhält man die bei 113—114° schmelzende Doppelverbindung $C_6H_2(NO_2)_3Cl + C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)_2$), schmilzt bei 138°, krystallisirt aus Benzol in Tafeln, löst sich ziemlich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, wenig in Aether, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Trinitromonoäthylanilin (Aethylpikramid) analog aus Aethylamin dargestellt, bildet seidenartige, sich bräunende, sehr benzollösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 84°. Trinitrodiäthylanilin (Diäthylpikramid) schmilzt bei 163—164° und löst sich in Essigsäure und den beim Dimethylpikramid genannten Lösungsmitteln. Zu den Angaben über Tetranitromonoäthyl- resp. -methylanilin sei nachgetragen (vgl. l. c.), dass sich diese Basen (eventuell unter Kohlensäureentwicklung) auch beim Nitriren von Di- und Trinitromono- und -diäthyl- resp. -dimethylanilin bilden. Bei Behandlung von Diamyl- sowie Amyläthylanilin mit Salpeterschwefelsäure scheint sich ein und dasselbe Produkt (Schmp. 72°) zu bilden. Da die Tetranitrokörper mittelst Sodalösung neben Pikrinsäure Aethyl- resp. Methylamin geben, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Ammoniak, Methylamin und $C_6H_3OH(NH_2)_3(HCl)_3SnCl_2$ verwandelt werden und mit Ammoniak Pikramid bilden, so scheint ihnen die Formel $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N \begin{matrix} R \\ \swarrow \\ N O_2 \end{matrix}$ ($R = CH_3$ resp. C_2H_5) zuzukommen.

Gabriel.

Einwirkung der wirklichen (wasserfreien) Salpetersäure auf Amidokörper von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 2, 121—124). (Aus der *Acad. Roy. Belg.* 30. Juni 1883.) (Vgl. *diese Berichte* XVI, 1869.) Acetmethylamid giebt mit Salpetersäure eine schön krystallisirende Verbindung, welche in wasserfreie Salpetersäure eingetragen die theoretische Menge Stickoxydul entwickelt. Dimethyloxamid ist flüssig, kocht bei 165.5° unter 752 mm Druck und hat die Dichte 0.941 bei 20°; es entwickelt mit Salpetersäure kein Gas bei gewöhnlicher Temperatur. Unsymmetrischer Dimethylharustoff wird aus Dimethylaminsulfat und Kaliumcyanat in grossen,

harten, süßschmeckenden, bei 182° schmelzenden Krystallen erhalten, die nur wenig in kaltem Aether und Alkohol löslich sind; ihre leicht krystallisirbare Salpetersäureverbindung (1 Molekül Säure enthaltend) schmilzt bei 101°. Der analog bereitete unsymmetrische Diäthylharnstoff ist leicht in Alkohol und Aether löslich, schmeckt süß und schmilzt bei 70°. Salpetersäure-Monomethylharnstoff giebt mit wasserfreier Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxydul, Kohlensäure und Methylamin, während Salpetersäure-Dimethylharnstoff (symmetrisch) äusserst langsam Stickoxydul und Kohlensäure liefert. — Salpetersäuredimethylharnstoff (unsymmetrisch) entwickelt, in Salpetersäure gelöst, bald Kohlensäure mit etwas Stickoxydul; giesst man die Lösung in Wasser und neutralisirt mit Soda, so kann man mit Aether Nitrodimethylamin (Dimethylnitramid), $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$, ausschütteln, welches nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers in schönen, bei 58° schmelzenden Krystallen hinterbleibt, leicht in Wasser und Aether löslich sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt und durch Reduktion offenbar in unsymmetrisches Dimethylhydrazin übergeht.

Gabriel.

In einer ausführlichen Abhandlung: **Untersuchungen über Hydroxylierung durch directe Oxydation**, hat Richard Meyer (*Ann.* 219, 234—306 und 220, 1—70) seine in *diesen Berichten* über denselben Gegenstand gegebenen Mittheilungen zusammengefasst. Nachzutragen wäre etwa Folgendes: Die Cuminsäure wurde nicht durch Spaltung des Cuminols durch alkoholische Kalilauge, sondern durch Oxydation mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganats in stark alkalischer Lösung dargestellt und bei Verwendung reinen Cuminols in fast theoretischer Menge gewonnen. Die Cuminsäure bildet asymmetrische Krystalle; demselben Krystallsystem gehören die Krystalle der Oxypropylbenzoesäure an, ferner die des oxypropylsulfobenzoesäuren Kaliums. Namentlich sei auf die zahlreichen theoretischen Bemerkungen des Verfassers verwiesen.

Pinner.

Ueber Dinitrophenylacetessigester von Jacob Heckmann (*Ann.* 220, 128—146). Die leichte Substituirbarkeit des Broms im Dinitrobrombenzol (1.2.4, Br. = 1) hat Verfasser zur Darstellung des Dinitrophenylacetessigäthers benutzt. Da letzterer beim Erwärmen in alkalischer Flüssigkeit Zersetzung erleidet, so ist es am besten, die Lösung von Natriumäthylat und Acetessigäther mit etwas mehr als der berechneten Menge Dinitrobrombenzol eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, mit Wasser zu fällen, aus heissem Alkohol umzukrystallisiren und um den Aether von etwas beigemengtem Dinitrobrombenzol zu befreien, ihn in kalter, verdünnter Kalilauge zu lösen, schnell zu filtriren, mit Salzsäure zu fällen und nochmals umzukrystallisiren. Er krystallisirt aus warmem Alkohol in bernsteingelben Blätt-

chen, aus Aether, Benzol oder Chloroform in grossen, durchsichtigen, bernsteingelben, dicken Prismen, schmilzt bei 94° , verpufft schwach bei stärkerem Erhitzen, ist schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol, gar nicht in Petroleumäther und Wasser löslich, löst sich mit rothbrauner Farbe in verdünnter Kalilauge und wird beim Kochen in alkalischer Lösung unter Bildung einer schwarzen, amorphen Säure zersetzt. Beim Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure wird er zu Dinitrophenyllessigsäure, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2CO_2H$, welche bei 160° schmelzende, hellgelbe Nadelchen bildet, ferner zu Dinitrotoluol (bei 70° schmelzende, farblose Nadeln), Kohlensäure und Essigsäure zersetzt.

Wenn man bei der Bereitung des Dinitrophenylacetessigäthers die alkalische Flüssigkeit kocht, so erhält man neben diesem und schwarzen Schmierem einen weissen, auch in kochendem Alkohol schwer löslichen, bei 105.5° unter Zersetzung schmelzenden Körper, $C_8H_6N_2O_5$ oder $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$, welcher in verdünnten Alkalien mit königblauer Farbe sich löst, aber schon durch Kohlensäure daraus wieder gefällt wird. Durch Schütteln seiner Lösung in Benzol mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Kaliumverbindung, $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$, in schimmernden, an der Luft wenig beständigen und beim Erhitzen heftig explodirenden Blättchen erhalten.

Sowohl der Dinitrophenylacetessigäther wie diese weisse Verbindung wurden beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von salpetriger Säure in eine amorphe, schwarze Masse verwandelt, welche $C_{18}H_{32}N_6O_{19}$ und deren Silbersalz, $C_{18}H_{29}Ag_3N_6O_{19} + 3H_2O$, zusammengesetzt sein soll.

Pinner.

Ueber die Condensationsprodukte von Benzaldehyd mit Malonsäure und Isobernsteinsäure von Ch. Stuart (*Chem. Soc.* 1883, I, 403). Die Resultate dieser Untersuchung sind im Wesentlichen schon von Fittig publicirt worden *diese Berichte* XVI, 1436. Wie sich aus Benzaldehyd, malonsaurem Natron und Eisessig Benzal-malonsäure bildet, so bildet sich bei Anwendung von *p*-Nitrobenzaldehyd *p*-Nitrobenzalmalonsäure. Dieselbe schmilzt bei 227° unter Kohlensäureentwicklung und geht dabei in *p*-Nitrozimmtsäure über. Letztere entsteht neben Malonsäure und Nitrobenzaldehyd auch beim Kochen der Nitrobenzalmalonsäure mit Wasser. Mit der Untersuchung der aus Orthonitrobenzaldehyd entstehenden Säure ist der Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber die Produkte der trocknen Destillation von *p*-Oxybenzoësäure von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* 28, 193–218). Wird das *diese Berichte* XV, 2370 erwähnte, jetzt Paroxybenzid genannte Anhydrid, $C_7H_4O_2$, im Kohlensäurestrom auf 400° erhitzt, so destillirt Phenyl-

paroxybenzoësäurephenyläther über. Derselbe fällt aus heissem, verdünntem Alkohol beim Erkalten in weissen, glänzenden Schfippen, Schmp. 73—78°. Kochendes, alkoholisches Kali oder Salzsäure bei 200° verwandelt den Aether in eine bei 159.5° schmelzende, in Chloroform, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, $C_{13}H_{10}O_3$, welche beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Aetzbaryt ein Destillat von reinem Phenyläther liefert. Jene Säure ist also Phenylparoxybenzoësäure. Destillirt man Paroxybenzid mit Bimsstein gemischt im Chlorstrom, so geht unter anderen Produkten Sechsfachchlorbenzol über, Schmp. 220°. In einem Strom von Ammoniak erhitzt, zerfällt das Oxybenzid unter Bildung von Phenol und *p*-Oxybenzonnitril. Das Phenol wird aus dem ammoniakalischen Destillat mit Aether extrahirt, das Oxybenzonnitril nach Ansäuern der vom Phenol befreiten Lösung. Wird Paroxybenzid mit dem fünffachen Gewicht Phosphorpentachlorid sechs Stunden auf 300° erhitzt, so bildet sich *p*-Chlorbenzoëtrichlorid, ein gegen 260° destillirendes Oel, welches durch Erwärmen auf Schwefelsäure in *p*-Chlorbenzoësäure verwandelt wird. — Hört man beim Erhitzen der Paroxybenzoësäure auf, wenn dieselbe etwa 15 pCt. an Gewicht verloren hat, so hat sich noch wenig Oxybenzid gebildet, vorwiegend dagegen *p*-Oxybenzoyl-*p*-Oxybenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_5$, und die schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnte Zweifachoxybenzoyloxybenzoësäure, $C_{21}H_{14}O_7$. Die erstere wird aus dem Reaktionsprodukt durch heissen, 50procentigen Alkohol extrahirt. Sie krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 261° schmelzen. Durch Essigsäureanhydrid wird nur ein Wasserstoff durch Acetyl ersetzt. Der Verfasser vermuthet neben den beiden letztgenannten Säuren noch mehrfach oxybenzoylirte Oxybenzoësäuren, von denen eine dann unter Wasseraustritt zu Paroxybenzid würde. — Das Destillat der Paroxybenzoësäure enthält neben viel Phenol noch Wasser, Paroxybenzoësäure, Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäurephenylester. Derselbe wird, nachdem das Phenol durch Wasserdampf vertrieben ist, mittels Chloroform extrahirt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt 176°. Er ist in kalter Natronlauge löslich, zerfällt aber darin schon sehr bald. Salzsäure verwandelt ihn in alkoholischer Lösung in Oxybenzoësäureäthylester, Essigsäureanhydrid bewirkt die Bildung der bei 84° schmelzenden Acetylverbindung des Esters.

Bei der Destillation von Salicylsäure entsteht Phenol und Carboxylphenyläther, $C_{13}H_{10}O_2$, Schmp. 173° (vergl. *diese Berichte* XIV, 192).

Schotten.

Ueber einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnenen Derivate der Zimmtsäure von E. Erlenmeyer und A. Lipp (*Ann.* 219, 179—233). Die Verfasser geben zunächst eine

bequemere Methode an zur Darstellung des Phenyläthylaldehyds, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (vergl. diese Berichte XIII, 308). 1 Molekül Phenylchlormilchsäure wird mit der fünffachen Menge Wasser übergossen, mit 2 Molekülen 33procentiger Natronlauge versetzt, in einer Retorte erhitzt und durch $\frac{3}{4}$ Moleküle Schwefelsäure, die mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, zersetzt. Den dabei entstehenden Aldehyd destillirt man im Dampfstrom ab. Die Phenylchlormilchsäure selbst haben sie in der Weise bereitet, dass sie zuerst durch Einleiten von Chlor in Soda bei 4° unterchlorigsaures Natron bereiteten und diese Lösung in eine Lösung von zimmtsäurem Kali allmählich eintrugen. Alsdann wurde nach halbstündigem Stehen die überschüssige, unterchlorige Säure durch schweflige Säure zerstört, mit Salzsäure angesäuert, nach 24 Stunden vom Chlorpyrrol und etwas Zimmtsäure filtrirt und über freiem Feuer bis zur beginnenden Trübung eingedampft. — Durch Mischen des Phenyläthylaldehyds mit wasserfreier Blausäure wurde Phenylpropionitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$, als eine in kleinen Nadelsternen krystallisirende, bei $57-58^{\circ}$ schmelzende, bei 100° sich zersetzende Masse erhalten, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Petroleumäther und ziemlich schwer (in 100 Theilen) in kaltem Wasser sich löst. Mit alkoholischem Ammoniak erwärmt, liefert es das Phenylamidopropionitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$, welches nach dem Verjagen des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks in 10procentiger Salzsäure von zugleich entstandenem Imidonitril getrennt wird. Das so erhaltene Chlorhydrat des Amidonitrils bildet stark glänzende, rhombische Prismen. Das freie Amidonitril ist ein unter Ausdunstung von Ammoniak und Blausäure sich langsam zersetzendes Oel. Das Phenylimidopropionitril, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CN)_2NH$, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist ziemlich schwer in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol löslich. Seine Lösung in absolutem Aether giebt mit Salzsäuregas das durch Wasser sofort in seine Componenten zerfallende Chlorhydrat. Uebrigens erhält man das Imidonitril beim Umkrystallisiren aus Aether in zwei Formen, von denen die eine bei $105-106^{\circ}$ schmilzt und bei $104-103^{\circ}$ erstarrt. Diese beiden Formen lassen sich nicht in einander überführen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht das Amidonitril über in Phenylamidopropionsäure, Phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, dessen Chlorhydrat in blumenkohlartigen Massen ausschiesst und wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure von zugleich entstandenem Salmiak mit Leichtigkeit befreit werden kann. Aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, krystallisirt das Alanin aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol in weissen, atlasglänzenden Blättchen, ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich

und löst sich leicht in Ammoniak, krystallisirt aber nach Verflüchtigung des Ammoniaks unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Kalilauge, ebenso beim Abdampfen mit Salzsäure wird es nicht zersetzt. Bei 263 bis 265° schmilzt es unter stürmischer Gasentwicklung (vergl. *diese Berichte* XV, 1006). Das Chlorhydrat bildet zu Sternen vereinigte Prismen, das Platindoppelsalz sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, das Nitrat leicht lösliche Nadeln, das Sulfat leicht lösliche Nadelbüschel. Diese Salze sind wasserfrei. Das Kupfersalz, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet blaue, ziemlich schwer lösliche Prismen, das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag. Die Zersetzung des Phenylalanins in der Hitze liefert hauptsächlich kohlensaures Phenyläthylamin neben wenig Phenyllactimid. Das freie Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$, ist eine auch in der Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit (die Blättchen, welche Bernthsen, *Ann.* 184, 307, beschreibt, sind das Carbonat der Base), das Chlorhydrat krystallisirt in rhombischen Täfelchen, das Platindoppelsalz ist schwer in kaltem, weit leichter in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Alkohol (entgegen den Angaben von Bernthsen). Das Phenyllactimid, C_9H_9NO oder $C_{18}H_{18}N_2O_2$, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, deren Pulver sehr elektrisch ist. Es schmilzt bei 290—291°, sublimirt unzersetzt, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig in kaltem Eisessig, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löslich.

Durch Auflösen von Alanin in $1\frac{1}{2}$ Theilen warmer Schwefelsäure und Versetzen der erkalteten Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Schwefelsäure wurde die Sulfosäure des Alanins dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat verdampft. Die *p*-Phenylalaninsulfosäure, $C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H + H_2O$, bildet farblose Prismenbüschel, bläht sich beim Erhitzen stark auf und zersetzt sich, ist ziemlich in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und liefert ein in Prismen krystallisirendes Baryumsalz, $(C_9H_{10}NSO_5)_2Ba + 4H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Paroxybenzoesäure. — Auf Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure ($d = 1.51$) zu einer Lösung des Alanins in 3 Theilen Schwefelsäure erhält man *p*-Nitrophenylalanin, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Man trägt das Reaktionsprodukt in 100 Theile Wasser ein, entfernt aus der kochenden Lösung die Schwefelsäure mit Bleicarbonat und dampft das entbleite Filtrat ein. Es bildet glänzende, verwitternde Prismensterne, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei, zersetzt sich bei 240—245° unter Aufschäumen und liefert bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoesäure. Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, glänzende Prismen, das Kupfersalz, $(C_9H_9N_2O_4)_2Cu + 2H_2O$, ist ein grünlichblauer, wenig löslicher Niederschlag. Mit Zinn und Salz-

säure reducirt, liefert die Nitroverbindung das Amidophenylalanin, $C_9H_{13}N_2O_2 + H_2O$, welches kurze, stark glänzende Prismen bildet, ziemlich in Wasser, wenig in heissem Alkohol sich löst, beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickelt und bei $245-250^\circ$ sich zersetzt. Das Bichlorhydrat, $C_9H_{13}N_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet glänzende, leicht lösliche Prismen, das Platindoppelsalz, $C_9H_{13}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, eine leicht lösliche Krystallmasse, das Kupfersalz, $(C_9H_{11}N_2O_2)_2Cu$, amethystfarbene, wenig lösliche Nadelchen.

Bei der Darstellung des Tyrosins aus dem Amidophenylalanin mittelst Natriumnitrit entsteht, wenn ein Ueberschuss des letzteren verwendet wird, *p*-Oxyphenylmilchsäure, $C_6H_4OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + H_2O$, welche in weissen Nadeln krystallisirt, wasserhaltig bei $115-122^\circ$, wasserfrei erst bei 144° , nach raschem Abkühlen wieder bei $139-140^\circ$ schmilzt, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löslich ist und ein Kalksalz mit $6H_2O$ liefert, von denen $3H_2O$ über Schwefelsäure, $1H_2O$ bei 100° und die letzten $2H_2O$ bei 140° fortgehen.

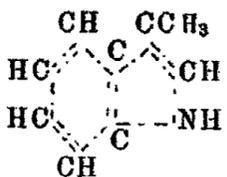
Durch Nitriren der Phenylmilchsäure wurde das *p*-Nitrophenylmilchsäurenitrat, $C_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(ONO_2) \cdot CO_2H$, in in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln neben einer teigigen Masse wahrscheinlich die entsprechende Orthoverbindung erhalten. Bei der Reduktion des rohen Nitroprodukts mit Zinn und Salzsäure entsteht dann auch Oxyhydrocarbostyryl, $C_6H_4 \cdot \overset{NH}{\text{---}} \text{---} \text{---} \text{CO}$, welches in glänzenden, bei $197-198^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisirt, anscheinend unzersetzt sublimirt, in Wasser und Alkohol schwer in der Kälte, leichter in der Hitze löslich ist und keine basischen Eigenschaften besitzt. Neben dem Oxyhydrocarbostyryl entsteht *p*-Amidophenylmilchsäure, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$, welche in feinen weissen Nadeln krystallisirt, bei $188-189^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, stark sauer reagirt und sauer schmeckt und ein leicht in Wasser und Alkohol lösliches Chlorhydrat liefert.

Pinner.

Synthese des Skatols von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 350 bis 358). Durch Destillation von *o*-nitrocuminsäurem Baryum mit Zinkstaub oder Eisenfeile in einer Metallretorte entsteht in beträchtlicher Menge Skatol. Die beste Ausbeute gab folgende Methode: 40 g Nitrocuminsäure wurden mittelst Schwefelammonium zu Amidocuminsäure reducirt, letztere mit 60 g Nitrocuminsäure und 100 g krystallisiertem Baryhydrat behandelt, das Destillat mit Pikrinsäure gefällt und aus dem Pikrat durch Destilliren mit Ammoniak, das Indol (Schmp. 52°) in Freiheit gesetzt. 35 g Cumidin lieferten 8 g des Pikrats. Das bei der Reaktion gebildete brennbare Gas bestand aus Aethan, Aethylen und etwas Propylen.

Dübner.

Umwandlung des Skatols in Indol und Darstellung des Indols von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 378). Lässt man die Dämpfe von Skatol durch eine rothglühende Röhre streichen (oder erhitzt man kleine Mengen Skatol in einem Proberöhrchen direkt über der Flamme), so wird neben einem brennbaren Gas ein Destillat erhalten, dessen wässrige Lösung die Reaktion des Indols gegen salpetrige Säure zeigt. In erheblicher Menge bildet sich Indol, wenn die Dämpfe von Cumidin (aus Amidocuminsäure mit Baryt bereitet) durch ein rothglühendes, mit Bleioxyd gefülltes Porzellanrohr streichen. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der dann unlösliche Theil mit Wasserdampf destillirt, das Gemisch der Baryumsalze bei 120° getrocknet, mit dem doppelten Gewicht trocknen Barythydrats gemischt und in einer Metallretorte in Portionen von je 50 g vorsichtig destillirt. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Cumidin aufnimmt, der unlösliche Theil wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wird das Skatol durch Pikrinsäure gefällt. 100 g Nitrocuminsäure ergeben 14 g rohes Skatolpikrat. Das aus letzterem durch Destillation mit Ammoniak abgeschiedene, durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigte Skatol (Schmp. 94°) färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, zeigte indess nicht die dem Indol eigene Rothfärbung mit salpetriger Säure. Das durch Wasserdampf vollständig gereinigte Skatol besitzt einen stechenden, nicht fäcalartigen Geruch, welchen letzteren indess das rohe Skatol zeigte. Neben Skatol bilden sich bei der beschriebenen Reaktion kleine Mengen von Indol. Da die Nitrocuminsäure die Isopropylgruppe und die Nitrogruppe in der Orthostellung enthält, so ergiebt sich als sehr wahrscheinlich für das Skatol die Constitution:



Döbner.

Pyridin im käuflichen Ammoniak von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* 28, 271). Aus rohem Ammoniak lässt sich Pyridin isoliren, indem man die fast neutralisirte Flüssigkeit der Destillation unterwirft, das Destillat mit Salzsäure eindampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nachdem Platinsalmiak auskrystallisirt ist, fällt beim Verdunsten der Mutterlauge das Pyridinplatinsalz. Von diesem erhielt der Verfasser mehrere Gramme aus 2½ kg rohen Ammoniaks.

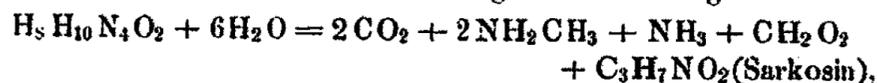
Schotten.

Ueber die Reaktion der Pyridinbasen auf Alkoholjodide von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 40, 276—279). Mit den Pyridinbasen verbindet sich Methyljodid unter lebhafter Reaktion. Viel

langsamer verläuft die Einwirkung des Aethyljodids, und zwar am lebhaftesten mit den aus Cinchonin und Brucin stammenden, weniger heftig mit den aus Kohlentbeer, am langsamsten mit den aus Dippelschem Oel isolirten Pyridinbasen; von den Steinkohlentheerbasen verbindet sich Pyridin schneller als Pycolin mit Aethyljodid, während die Basen aus Cinchonin dieselben Verbindungsgeschwindigkeiten wie diejenigen aus Brucin besitzen. Skraup'sches und aus Cinchonin stammendes Chinolin vereinigen sich gleichschnell mit Methyljodid. Gabriel.

Ueber die Anderson'sche Reaktion von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 40, 271—276). Das Platinsalz einer Pyridinbase $(C_nH_{2n-5}N.HCl)_2PtCl_2$ zerfällt durch siedendes Wasser in Salzsäure und das modificirte Salz $(C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$, welches mit einem Theil des ursprünglichen Salzes zu einem Doppelsalz $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2PtCl_4 + (C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$ zusammentritt. Diese Vorgänge nennt Verfasser die Anderson'sche Reaktion. Die Chloroplatinate der Pyridinbasen aus Brucin und Cinchonin werden schon theilweise durch laues, diejenigen der Steinkohlentheerpyridine durch heisses Wasser nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde und diejenigen der Pyridinbasen aus Dippelschem Oel erst nach mehrstündigem Kochen modificirt. Salze einer und derselben Reihe werden annähernd gleich schnell modificirt; so die Chloroplatinate der Lutidine und Collidine aus Brucin und Cinchonin. — Noch leichter zersetzlich sind die Chloroplatinate des Hydropiperidin — und der aus Cinchonapyridinen durch Vereinigung mit Aethylenchlorhydrin entstehenden Basen. Die Chloroplatinate der Chinolinbasen aus Brucin und Cinchonin (Chinolin, Lepidine, Dispoline), ferner des synthetischen Chinolins bleiben selbst bei andauerndem Kochen mit Wasser unverändert, diejenigen der Hydrochinoline (Tetrahydrochinolin) werden dagegen leicht modificirt. Die Anderson'sche Reaktion unterscheidet also die Pyridin- von den Chinolinbasen, diese von ihren Hydroderivaten und giebt Handhaben zur Reinigung und zur Bestimmung der Isomerie resp. Identität der Basen verschiedener Herkunft. Gabriel.

Ueber das Coffein von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 656—662). (Vergl. diese Berichte XIV, 813). Durch 6—12stündiges Erhitzen von Coffein mit Salzsäure auf 240—250° entsteht nicht, wie erwartet wurde, unter Abspaltung von Methyl Theobromin resp. Xanthin, noch bildet sich unter Austritt von Kohlensäure Coffeidin, sondern der Zerfall findet im Sinne folgender Gleichung statt:



verläuft also genau so wie bei Anwendung von Aetzbaryt oder von Aetzkali. Gabriel.

Ueber natürliches und künstliches Coffein von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 662—665). Ein genauer Vergleich des natürlichen Coffeins mit dem durch Methylierung des Theobromins gewonnenen, welcher sich auch auf das entsprechende Chlorhydrat, Platinechlorid-, Goldchloriddoppelsalz und auf das Jodmethylat erstreckte, ergab völlige Identität. Theobrominsilber hat die Formel $(C_7H_7AgN_4O_2)_2 + 3H_2O$.

Gabriel.

Ueber die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins in dem thierischen Organismus und über ein Oxydationsprodukt, erhalten aus Strychnin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 641—656). Kerner (*Jahresber. f. Chem.* 1869, 718) zeigte, dass sich Chinin sowohl im Organismus als auch durch Permanganat in das nämliche Produkt, Dihydroxylechinin, verwandelt; Verfasser hält ein analoges Verhalten beim Strychnin für möglich. Er veröffentlicht, durch Hanriot's Publikation (*diese Berichte* XVI, 1881) veranlasst, seine Beobachtungen bezüglich der Oxydation des Strychnins nur in salzsaurer Lösung mit Permanganat. Die genannten Substanzen kamen in wechselnden Verhältnissen bei 30—60° zur Verwendung; die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung wurde eingeengt und mit Salzsäure versetzt, wobei eine Substanz, Strychninsäure genannt, ausfiel, welche nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten war; sie ist getrocknet braungelb bis lichtgrau, wenig in Aether, Chloroform und kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, in Ammoniak, Alkalien und deren Carbonaten löslich, wird nicht mehr durch die Alkaloidreagentien gefällt, giebt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sogleich eine rothviolette Färbung, während Strychnin zuvor blauviolett gefärbt wird. Verfasser erhielt nach Hanriot's (l. c.) Vorschrift arbeitend, die nämliche Säure, zieht aber die eigene Darstellungsweise vor. Titration mit Alkali ergab das Verbindungsgewicht der Säure zu 232.5, welches mit Hanriot's Formel $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot H_2O = 223$ ziemlich gut übereinstimmt. Strychninsäure wird nicht durch Petroleumäther, wohl aber durch Benzol aus saurer wie ammoniakalischer Lösung, durch Chloroform oder Aether nur wenig aus ammoniakalischer, mehr aus saurer Lösung, und durch Amylalkohol auch aus ammoniakalischer Lösung spurenweise aufgenommen.

Gabriel.

Ueber die Rolle des Amygdalins während der Keimung der bitteren Mandeln von A. Jorissen (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 5, 750—757). Wird Leinensamenmehl, mit warmem Wasser angerührt, bei 25° einige Zeit stehen gelassen und dann destillirt, so erhält man ein blausäurehaltiges Destillat. Die Blausäure ist im Leinsamen nicht fertig gebildet vorhanden, denn sie ist nicht nachweisbar, wenn man

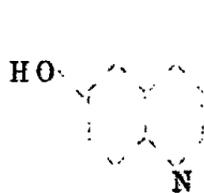
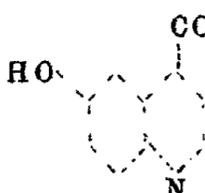
den Leinsamen in kochendes Wasser einwirft und dann destillirt. Der Samen enthält in der That einen Stoff, welcher dem Emulsin ähnlich auf Amygdalin wirkt: ein Gemisch von Amygdalin, Leinsamenöl und Wasser entwickelt nämlich den charakteristischen Geruch der Emulsion von bitteren Mandeln.

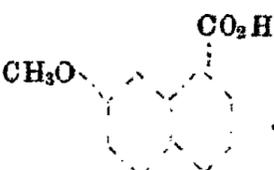
Dass durch den Zerfall des Amygdalins bei der Keimung gewisser Pflanzenkerne die zum Bau der jungen Pflanze nöthigen Kohlenhydrate geliefert wurden, erscheint zweifelhaft, denn alsdann musste gleichzeitig reichlich Blausäure auftreten, während der Versuch zeigte, dass zwei Tage in Wasser aufbewahrte bittere Mandeln und auch solche, deren Keimung weiter vorgeschritten, bei Destillation mit Wasser nur Spuren von Blausäure liefern; ferner enthielten 1—2 cm lange Wurzeln von bitteren Mandeln unverändertes (oder neugebildetes?) Amygdalin. — Verfasser zeigt durch Versuche an Leinsamen, dass geringe, der umgebenden Atmosphäre beigemischte Blausäuremengen den Embryo nicht tödten, aber seine Entwicklung verhindern.

Gabriel.

Zur Constitution des Chinins und Chinidins von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 4, 695—699). Bei der Oxydation des Chinins mit Chromsäure hat Verfasser früher die Chininsäure, $C_{11}H_9NO_3$, erhalten, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Chlormethyl und Xanthochinsäure, $C_{10}H_7NO_3$, lieferte. Letztere zersetzt sich beim Erhitzen auf über 310° in Kohlensäure und ein Oxychinolin, $C_{10}H_7NO$, welches identisch ist mit dem synthetisch dargestellten Paroxychinolin. Damit ist die Constitution der drei Verbindungen bestimmt. Die Cinchoninsäure ist bekanntlich, wie vom Ver-

fasser vor kurzem nachgewiesen worden ist: , das Par-

oxychinolin, , die Xanthochinsäure, 

und die Chininsäure endlich 

Pinner.

Ueber die Oxydation des Morphins von L. Barth und H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 4, 700—703). Bei der Oxydation des

Morphins mit Kaliumpermanganat haben die Verfasser keine greifbaren Produkte erhalten. Durch Schmelzen der Base mit Aetzkali haben sie bis jetzt Protocatechusäure isoliren können. Pinner.

Ueber Papaverin von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 4, 704—707). Durch Schmelzen des Papaverins mit Kali hat Verfasser in grosser Menge Protocatechusäure erhalten und ein Destillat, welches neben unveränderter Base und Wasser Methylamin und Dimethylhomobrenzcatechin enthält, ein bei 218° siedendes, guajacolähnlich riechendes Oel. Diese beiden letzteren Produkte entstehen auch bei der trockenen Destillation des Alkaloids. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte keine Acetylverbindung gewonnen werden. Beim Erhitzen des Papaverins mit Salzsäure auf 130° scheint Chlormethyl sich zu bilden. Pinner.

Ueber die Einwirkung einiger aromatischer Aldehyde auf Chinin von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 367). Chinin und Nitrobenzaldehyd in Chloroform gelöst und erhitzt, liefern eine durch Aether ausfällbare Verbindung in Form eines gelben, bei 113—118° schmelzenden Pulvers von der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_9$, $C_6H_4NO_2CHO$. Döbner.

Ueber einige Derivate des Berberins von O. Bernheimer (*Gazz. chim.* XIII, 329—342). Bei der Destillation von Berberin mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat entsteht neben zwei bereits von Hlasiwetz und Gilm beschriebenen Säuren Chinolin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde. Hydroberberin verbindet sich mit Jodmethyl zu einem krystallisirten Jodmethylat, $C_{20}H_{21}NO_4$, CH_3J , welches in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Durch Behandlung mit Silberoxyd geht es in eine leicht lösliche, krystallisirte Ammoniumbase, $C_{20}H_{21}NO_4$, $CH_3OH + H_2O$, über. Das Hydroberberin hält der Verfasser demnach für eine tertiäre Base. Auch Berberin liefert beim Erwärmen mit Jodmethyl im Wasserbade ein in feinen Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{20}H_{17}NO_4$, CH_3J , und letzteres, mit Silberoxyd behandelt, eine Ammoniumbase. Hydroberberin wird durch Jod in Chloroformlösung in Berberin übergeführt. Döbner.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Santonsäure von S. Cannizzaro (*Gazz. chim.* XIII, 385—395). Die von Cannizzaro und Carnelutti (*diese Berichte* XVI, 427) dargestellte Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, wird beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre über 320° zerlegt. Zunächst bildet sich Wasser und ein Anhydrid der Santonsäure, $C_{15}H_{18}O_2$; letzteres wird weiter zerlegt in Propionsäure, $C_3H_6O_2$, und Dihydrodimethylnaphthol, $C_{12}H_{14}O$, welche

sich theilweise zu einer ätherartigen Verbindung vereinigen und beide mit dem Wasserdampf überdestilliren. Die Bildung dieser beiden Produkte aus Santonsäure veranschaulicht die Gleichung: $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2 + C_{12}H_{14}O$. Als sekundäre Zersetzungsprodukte des Dihydrodimethylnaphtols treten ferner Dimethylnaphtol, $C_{12}H_{12}O$, und kleine Mengen Dimethylnaphtalin auf. Dihydrodimethylnaphtol.

$H_2C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 113° und kann von beigemengtem Dimethylnaphtol (Schmp. 136°) durch Petroleumäther getrennt werden, in welchem letzteres schwer löslich ist. Durch Erhitzen mit Schwefel geht das Dihydrodimethylnaphtol in Dimethylnaphtol, durch Erhitzen mit Schwefelphosphor unter Wasserabspaltung in Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, (Schmp. 81°) über. Aus der beschriebenen Zerlegung der Santonsäure folgert der Verfasser, dass dieselbe ein Derivat des Tetrahydronaphtalins, $H_4 \cdot C_{10}H_8$, von der Constitution

$H_4C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ sei, mithin eine Tetrahydrodimethyl-

oxynaphtylpropionsäure, eine Formel, welche die Spaltung in Dihydrodimethylnaphtol und Propionsäure erklärt.

Döbner.

Ueber das Arbutin von J. Habermann (*Monatsh. f. Chem.* 4, 753—786). Die Abhandlung ist eine sehr detaillirte Beschreibung einer Anzahl von Versuchen über das Verhalten des Arbutins gegenüber höherer Temperatur, über seine Zusammensetzung und über seine Zerlegbarkeit, um die seinerzeit von Hlasiwetz und Habermann bei der Auffindung des Methylhydrochinons als Zersetzungsproduct des Arbutins umgeänderte Formel des Glucosids, ($C_{25}H_{34}O_{14}$ statt $C_{12}H_{16}O_7$), als die richtige zu erweisen, da H. Schiff (*diese Berichte* XIV, 302) und Michael (*diese Berichte* XIV, 2097) annehmen, dass zwei verschiedene Arbutine in der Natur vorkommen (neben dem eigentlichen Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, das Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$).

Pinner.

Ueber die Brotgährung von G. Chicandard (*Compt. rend.* 97, 616) ist eine Erwiderung auf die Angriffe, welche gegen die Annahme des Verfassers, die Brotgährung sei lediglich eine Fäulnis-, keine Alkoholgährung, von verschiedenen Seiten gemacht worden sind.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung von L. Branton und Th. Cash (*Proc. Royal. Soc.* XXXV, 324). Die Verfasser schildern die physiologische Wirkung verschiedener Salze des Ammoniaks, substituierter Ammoniak, der Alkalien und alkalischen Erden.

Schotten.

Woraus bildet sich das Fett in Fällen der akuten Fettbildung? von A. Lebedeff (*Arch. f. d. g. Physiol.* 81, 11 — 59).
I. Die Verfettung der Leber bei Phosphor-Vergiftung beruht nach L. nicht auf Neubildung durch Eiweisszerfall in den Leberzellen, sondern auf Ablagerung des in anderen Organen vorhandenen Fettes; dies wird aus der nahen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Fettes der Leber mit dem des Unterhautfettgewebes geschlossen.

		Oleinsäure		Palmitin- und Stearinsäure
Mensch:	Leberfett . . .	78.3 resp. 79.3 pCt.		17.8 resp. 15.2 pCt.
	Unterhautfett .	78.6 » 80 »		14.7 » 16.7 »
Kaninchen:	Leberfett . . .	55.3 » 56.5 »		36.1 » 38.2 »
	Unterhautfett .	55.2 » 55.6 »		39.0 » 37.1 »
	Nierenfett . . .	50.0 » 51.7 »		42.1 » 42.7 »

(Bei chronischer Fettleber des Menschen fand L. nur 65 pCt. Olein, übereinstimmend mit den Angaben von Müntz (*Compt. rend* 90, 1175, 1880), wonach das Fett magerer Thiere arm an flüssigem Fett ist.)

Wurde bei Hunden durch Fütterung mit fremden Fetten (Hammeltalg und Schweinespeck resp. Leinöl) die Zusammensetzung des Körperfettes verändert (*diese Berichte* XV, 535, 1205), so fand sich das nach Vergiftung der Thiere mit Phosphor in der Leber abgelagerte Fett in gleicher Weise verändert; im letzteren Falle enthielt das Leberfett 23 pCt. feste Fettsäuren und 67 pCt. Oelsäure ($\frac{1}{5}$) und Leinölsäure ($\frac{4}{5}$); diese wurde durch ihr Flüssigbleiben beim Durchleiten von Salpetriger Säure von der Oelsäure getrennt. (Die Trennung geschieht nach L. besser durch Behandeln der lufttrocknen Barytsalze mit Aether, welcher nur das Barytsalz der Oelsäure löst.)

II. Die Bildung des Milchfettes wird nach L. in Uebereinstimmung mit anderen Autoren durch eiweissreiche Kost befördert, er bestreitet aber die Bildung des Fettes aus Eiweiss. Folgende Zahlen zeigen, wie sehr das Milchfett von den übrigen Fetten des Körpers abweicht:

	Oelsäure	Feste Säuren
Mensch:	Milchfett 65.8 resp. 65.2 pCt.	28.8 resp. 29.1 pCt.
	Milchdrüsenfett 66.7 pCt.	25.2 pCt.
Kaninchen:	Milchfett 72.5 resp. 69.2 pCt.	10.3 resp. 13.4 pCt.
	Unterhautfett . 59.2 pCt.	34.5 pCt.
	Nierenfett . . . 57.1 »	39.0 »
Rind:	Milchfett 36.6 resp. 37.7 pCt.(?)	41.2 resp. 41.7 pCt.(?)
	Unterhautfett . 52.1 pCt.	41.2 pCt.
	Nierenfett . . . 31.2 »	64.3 »
Hund:	Milchfett 64.4 »	27.0 »
	Unterhautfett . 75.4 »	19.0 »
	Nierenfett . . . 68.5 »	26.0 »

Flüchtige Säuren fanden sich am meisten in der Kaninchenmilch, weniger in der Kuhmilch, am wenigsten in der Frauenmilch.

Der Einfluss der Nahrung, durch welchen auch Langer (*Wien. Acad. Ber. Juni 1882*) den höheren Schmelzpunkt des Fettes von Säuglingen gegenüber dem erwachsener Menschen erklärt, zeigt sich deutlich in folgenden Zahlen, welche bei einer Ziege erhalten wurden:

Nahrung	Flüssige	Feste Fettsäuren
Erbsen	41.1 pCt.	40.4 pCt.
Heu	49.1 »	39.5 »
Olivenöl	57.5 »	33.0 »
Rüböl	59.8 »	31.2 »
Leinöl	67.7 »	29.0 »

In letzterem Falle konnte eine geringe Menge Leinölsäure in der Milch nachgewiesen werden.

Hertor.

Beiträge zur Kenntniss der Blutfarbstoffe von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. g. Physiol.* 81, 240—244). Das leicht (in zwei verschiedenen Formen, Hoppe-Seyler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 149) krystallisirende Oxyhämoglobin des Pferdes hat einen höheren Stickstoffgehalt als die anderen Oxyhämoglobine, wie aus den Analysen Kossel's (17.31 pCt., Hoppe-Seyler l. c.) und den gut damit übereinstimmenden des Verfassers hervorgeht, der neben Kohlenstoff 54.76 pCt., Wasserstoff 7.03 pCt., Schwefel 0.67 pCt., Eisen 0.45 pCt., Stickstoff 17.12—17.19 pCt. nach Will-Varrentrapp und 17.41 resp. 17.55 pCt. nach Dumas, im Mittel 17.28 pCt. erhielt. Für Oxyhämoglobin vom Hund wurde Stickstoff 16.25 pCt. und 16.47 pCt. gefunden. Trotz dieser abweichenden Zusammensetzung sind die optischen Eigenschaften dieselben, der Quotient $\frac{A_o}{A'_o}$ wurde mittelst eines modificirten Hüfner'schen Spectrophotometer für

das Oxyhämoglobin des Pferdes zu $\frac{0.001910}{0.001418} = 1.352$, für das des Hundes zu $\frac{0.001881}{0.001403} = 1.34$ bestimmt. Herter.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes von G. Hüfner und R. Külz (*Journ. pr. Chem.* 28, 256—269). Auf spectrophotometrischem Wege (vergl. *diese Berichte* XIV, 2843) lässt sich bestimmen, wieviel Kohlenoxydhämoglobin neben Oxyhämoglobin in einer Blutfarbstofflösung enthalten ist, die mit kohlenoxydhaltiger Luft geschüttelt wurde. Indem Luft von verschiedenem Kohlenoxyd-gehalt untersucht wurde, so zwar, dass die vorhandene Hämoglobinmenge nicht ausreichte, um eines der beiden Gase vollständig zu sättigen, wurden empirisch Tabellen gewonnen, welche gestatten, aus dem Kohlenoxyd-gehalt des Blutes auf denjenigen der Luft zu schliessen. Schotten.

Studien über Methämoglobin von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 245—268). Verfasser ist es fast gleichzeitig mit Hüfner und Külz (*diese Berichte* XVI, 1510) gelungen, für die von Hüfner und Otto (*diese Berichte* XV, 2922) ausgesprochene Möglichkeit eines gleichen Sauerstoffgehalts in Oxyhämoglobin und Methämoglobin einen Beweis zu erbringen. Bestimmte Mengen von gelöstem Hunde-Oxyhämoglobin (in einem Falle z. B. 1.245 g) wurden in Hüfner's Quecksilberluftpumpe (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 1, 629) langsam entgast, wobei bekanntlich das Oxyhämoglobin zum Theil in Methämoglobin verwandelt wird; es wurde stets weniger locker gebundener Sauerstoff erhalten als das verwendete Oxyhämoglobin liefern sollte (1.497 ccm bei 0° und 1 m Druck nach Hüfner, (*Journ. pr. Chem.* 22, 383), und zwar entsprach diese Differenz genau der spectrophotometrisch bestimmten Menge des entstandenen Methämoglobin (0,658 g), denn der in gleicher Weise bestimmte Oxyhämoglobinrest (0,583 g) lieferte 0,682 ccm locker gebundenen Sauerstoff (berechnet 0,6996 ccm). Die photometrischen Constanten A_m und A_m' wurden für das Hunde-Methämoglobin in den Regionen D 32, E—D 54, E und D 63, E—D 84, E zu 0,003696 und 0,002798 bestimmt (für Schweine-Methämoglobin 0,003624 und 0,002656). — Bei der Fäulniss wird das Methämoglobin, wie Verfasser spectrophotometrisch nachwies, quantitativ in Hämoglobin umgewandelt. — Zinkstaub sowie Natriumamalgam bilden krystallinische farblose Zersetzungsprodukte. Herter.

Ueber die Fettresorption im Dünndarm von Th. Zawarykin (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 231—240).

Ueber Gelatinepepton von P. Tatarinoff (*Compt. rend.* 1883, 713). Das Pepton, welches aus Gelatine mittels sauren Magensaftes

dargestellt wird, scheint mit dem durch Kochen mit Salzsäure dargestellten identisch zu sein. Es enthält 49.5—50 pCt. Kohlenstoff, 7—7.3 pCt. Wasserstoff und 17.5 pCt. Stickstoff und weicht somit in der Zusammensetzung nicht von der von Mulder analysirten Gelatine ab.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Methode der Salpetersäurebestimmung von H. Wilfarth (*Repert. d. analyt. Chem.* 1883, 278). Die Salpetersäure wird nach Schlösing's Methode in Stickoxydgas umgewandelt, dieses mit kohlensaurem Natron und mit — der sicheren Controle wegen — titrirtem Natronhydrat von Säure befreit und in einen 300 ccm fassenden Kolben eingeleitet, welcher etwa 20 ccm titrirter Natronlauge und 20 ccm Wasserstoffhyperoxyd enthält; mit dem Kolben verbunden ist ein modificirter Will-Varrentrapp'scher Apparat, der die gleiche Oxydationsmischung enthält. Das Stickoxydgas wird in dem Kolben zu Salpetersäure oxydirt. Nach Beendigung der Operation wird die im Will-Varrentrapp'schen Apparate befindliche Flüssigkeit in den Kolben gespült, 5 Minuten gekocht, mit titrirter Schwefelsäure übersättigt, wieder 10 Minuten gekocht und mit Natron zurücktitrirt.

Schertel.

Zur direkten Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien von M. Hönig und E. Zatzek (*Monatsh. für Chem.* 4, 733—737). Die Methode beruht darauf, dass man in einem genau beschriebenen Apparate die Schwefelverbindungen mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Kohlensäure in üblicher Weise bestimmt.

Pinner.

Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Heinrich Beckurts und P. Schönfeldt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 576—582). Verfasser empfehlen zum Nachweis von Blausäure oder Cyankalium neben nicht giftigen Doppelcyaniden die Methode von Jacquemin und Barfoed: erstere beruht darauf, dass alkalische Lösungen giftiger Metallcyanide (Quecksilberoxyd ausgenommen) nicht aber die Lösungen der Verbindungen vom Typus des rothen und gelben Blutlaugensalzes bei der Destillation im Kohlensäurestrom unter Abgabe von Blausäure zerlegt werden. Die von Barfoed bearbeitete Methode stützt sich darauf, dass Aether einer wässrigen Lösung Cyanwasserstoff (auch Cyanquecksilber), nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure entzieht.

Gabriel.

Nachweis des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate bei Gegenwart von Bleisalzen von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 582—583). Durch Bleisalze wird das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparat verhindert (vergl. dagegen Schwanert und Otto, *Anltg. z. Ausm. d. Gifte*, 5. Aufl., p. 16, Anm).

Gabriel.

Eine scharfe Probe auf Gallussäure von Sydney Young (*Chem. News* 48, 31—32). Wässrige Gallussäurelösung giebt mit Cyankaliumlösung versetzt eine schöne Rothfärbung, welche bald verschwindet, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt: Beim Schütteln entsteht die Färbung von neuem, um beim Stehen wieder zu verschwinden und man kann diese Wandlung 15—20 mal wiederholen. Reines Tannin zeigt solche Färbung nicht, in käuflichem lässt sich der Gehalt an Gallussäure durch die angegebene Probe entweder direkt oder durch Prüfung der ätherischen Extrakte (obere und mittlere Schicht) erkennen.

Gabriel.

Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid von Richard Kissling (*Chem. Ztg.* 1883, 1139—1140). Das Doppelsalz braucht nach dem Auswaschen mit Aether zur Trocknung nicht auf 130° erhitzt zu werden, sondern es genügt, das Salz von einem kräftigen Luftstrom eine halbe Stunde lang durchstreichen zu lassen; wenn es organische Stoffe (Staub u. s. w.) enthält, soll man es nach dem Wägen mit heissem Wasser auf dem Asbestfilter lösen und letzteres nach dem Auswaschen zurückwägen.

Gabriel.

Die Trennung des Galliums beschreibt Lecocq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 623 und 730) weiter in ausführlicher Weise. In den beiden Abhandlungen sind die Methoden der Scheidung des Galliums von der Titansäure (Kochen mit Kalilauge), von der Tantalssäure und von der Niobsäure (Kochen der schwefelsauren Lösung mit Wasser) besprochen.

Pinner.

Qualitativer Nachweis von Mangan im Handelszink und in der Zinkasche, ferner Nachweis von Wismuth im Handelsblei mittelst Elektrolyse von A. Guyard (*Compt. rend.* 97, 673). Das Handelszink enthält fast immer Spuren von Mangan, namentlich aber die bei dem wiederholten Schmelzen von Zinkabfällen zur Wiedergewinnung von Zinkblöcken abfallende Zinkasche. Man setzt zu der Asche eine kleine Quantität mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, lässt absetzen und unterwirft die Masse ohne zu filtriren der Elektrolyse, indem man als negative Elektrode einen Kupferstab, als positiven Pol einen Platindraht nimmt. Nach wenigen Secunden umgiebt sich der positive Pol mit einem violettrothen Schein von Uebermangansäure. Um Zinkmetall in gleicher Weise zu unter-

suchen, ist es vorthellhaft, eine grössere Menge bei möglichst niedriger Temperatur im Tiegel zu schmelzen, um eine kleine Quantität Zinkasche zu erhalten, die man wie eben beschrieben untersucht.

Um in Bleimetall Wismuth aufzufinden, elektrolysiert man eine etwas concentrirte Lösung von chemisch reinem Zinksulfat und benutzt als negative Elektrode Platin, als positive das Bleistück und lässt den Strom längere Zeit in Thätigkeit. Das Blei bedeckt sich mit einer dicken Kruste von Bioxyd, während etwa vorhandenes Wismuth zugleich mit dem stets anwesenden Kupfer auf dem negativen Pol mit dem Zink sich niederschlägt. Löst man nach Beendigung des Versuchs das Zink in verdünnter Schwefelsäure, so lässt sich in dem schwarzen schwammigen Rückstand das Wismuth mit Leichtigkeit auffinden.

Pinuer.

Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngern von Edmond Dreyfus (*Bull. soc. chim.* 40, 267—271). Verfasser bestimmt den in organischen Verbindungen enthaltenen sammt dem als Ammoniak vorhandenen Stickstoff des Düngers (ausschliesslich des als Salpetersäure enthaltenen) in der Weise, dass er die Probe mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, und danach die verkohlte Masse mit Natronkalk glüht u. s. w. Den Stickstoff der Salpetersäure bestimmt er in einer zweiten Probe durch Verwandlung in Stickoxyd mittelst Eisenchlorürs. Beide Resultate addirt geben den Gesamtstickstoff übereinstimmend mit dem Werth, welchen man nach Dumas Stickstoffbestimmungsmethode erhält. Zur Herstellung eines nach der Benutzung leichter aus den Röhren zu entfernenden Natronkalks soll man mit einer Lösung von 1.5 Theilen Natron in 3 Theilen Wasser 3 Theile gebrannten Kalk löschen und zur Entfernung der präexistirenden Spuren von Salpetersäure circa $\frac{1}{3}$ Theil Zucker vor Calcination der Masse hinzusetzen.

Gabriel.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 31, 1—11). Einige Bemerkungen zu den von Schmidt-Mülheim veröffentlichten Arbeiten von M. Schmöger (l. c. p. 385—393). Schmidt fand bei seinen auf Veranlassung von Schmöger angestellten Untersuchungen, dass die von Gerber und Rodenhausen (*Forsch. a. d. Geb. d. Viehhaltung* 1879; 1880, 381) als ungenau angegriffene Methode von Haidlen (Zusatz von Seesand) eben so gute Resultate liefert als die von Gerber und Rodenhausen empfohlene (Zusatz einiger Tropfen Essigsäure oder einiger Cubikcentimeter Alkohol); beim Trocknen (bei 100°) im Wasserstoffstrom wurden um 0.05 bis 0.10 pCt. niedrigere Werthe erhalten. Schmöger ist in seinen Untersuchungen, welche er 1880 ausführte, zu demselben Ergebniss gekommen; gegen die Methode von Gerber und Roden-

hausen führt er die längere Dauer des Trocknens an. Alle obigen Methoden haben den Uebelstand, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers in dem Trockenrückstand nicht genau bekannt ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1915, XIV, 2121). Schmöger hat vor Schmidt (*diese Berichte* XVI, 1108) den nach Entfernung der Protein-substanzen in der Milch verbleibenden Stickstoff bestimmt (zu 0.014—0.026 pCt.). Werden 100 ccm Milch mit 5.5 ccm Essigsäure (15 pCt.) coaguliert, 50 ccm der filtrirten Flüssigkeit mit 3 ccm Bleiessig (specifisches Gewicht 1.2) gekocht, das verdampfte Wasser ersetzt und filtrirt, so erhält man ein zur polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers geeignetes Filtrat, ebenso bei Coagulation durch 5.5 ccm (gleich dem Volum des entstehenden Coagulum) Schwefelsäure (15 pCt.) und Ausfüllen von 50 ccm des Filtrats mit 5 ccm käuflicher Phosphorwolframsäure.

Gabriel.

Den Nachweis des Zusatzes kleiner Mengen Wassers zur Milch sucht J. Uffelmann (*Deutsche Viertelj. Schr. f. öffentl. Gesundheitspflege* 15, 663—671) durch Ermittlung derjenigen Verbindungen, welche in ersterem, nicht in letzterer vorkommen, zu führen. Es sind dies Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Es werden am besten 350 ccm Milch mit so viel verdünnter Essigsäure versetzt, als zur Ausfällung des Caseïns nöthig ist und filtrirt. Zu 100 ccm des Filtrates setzt man 3 Tropfen Salzsäure hinzu, erhitzt bis zum Aufsieden und filtrirt nach dem Erkalten. 50 ccm des nunmehr gewonnenen Filtrates werden mit reiner Kalilauge schwach alkalisirt, filtrirt und das Filtrat destillirt. Im Destillat prüft man mit Nessler's Reagens auf Ammoniak. Andere 50 ccm des obigen Filtrates kann man nach Hinzufügen von Natriumhydrat in reiner Sodalösung direkt mit demselben Reagens auf Ammoniak untersuchen. Verfasser war noch im Stande, auf diese Weise Ammoniak in einer Milch nachzuweisen, von der 96.5 ccm mit 3.5 ccm eines Wassers versetzt waren, welches im Liter 2 mg Ammoniak enthielt. In der Mischung waren also 0.007 mg Ammoniak vorhanden.

Den Rest des ursprünglichen Filtrates (etwa 150 ccm), der nach dem Essigsäurezusatz erhalten wurde, kocht man und filtrirt auf's Neue. Von dem alsdann erhaltenen Filtrate werden je 30 ccm mit Diamidobenzol und mit Zinkjodidstärkekleister auf Nitrite geprüft.

Den nunmehr verbleibenden Rest des Filtrates benutzt man zur Untersuchung auf Nitrate. Zunächst prüft man das nicht eingedampfte Filtrat mittelst Diphenylamin, indem man ein linsengrosses Stück des letzteren in einer weissen Porcellanschale in $1\frac{1}{2}$ ccm concentrirter Schwefelsäure löst und 3—4 Tropfen des Milchfiltrates huzulaufen lässt. War ziemlich viel Salpetersäure im Filtrate, so zeigt sich fast augenblicklich ein bläulicher Streifen, der an Umfang rasch zunimmt;

war dagegen sehr wenig vorhanden, so entsteht der blaue Streifen erst nach einiger Zeit. Ist das Resultat ein negatives, so dampft man das zu prüfende Filtrat im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein, filtrirt und prüft in der nämlichen Weise noch einmal. Ergiebt sich wieder ein negatives Resultat, so wird weiter eingeengt (bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens) und wieder untersucht. Milchmischungen, welche je 0.006 mg salpetrige Säure und 0.04 mg Salpetersäure in 100 ccm und nach dem Einengen noch weniger (0.01 mg) der letzteren enthalten, geben die Reaktion ganz deutlich. Natürlich ist nur das positive Resultat der Untersuchung auf Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure für den erfolgten Wasserzusatz, das negative keineswegs für den Nichtzusatz von Wasser beweisend. Proskauer.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von C. H. Wolff (*Pharm. Centrbl.* N. F. 4, 435—437). Verfasser modificirt die von L. Liebermann (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 22, 383) publicirte Fettbestimmungsmethode. Nach dieser wird der Volumenvermehrung des zum Ausschütteln des Milchfettes angewandten Aethers nach dessen Schichtung von der Milchflüssigkeit nicht Rechnung getragen und fällt deshalb das Resultat (1 Versuch) im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung um 0.2 pCt. zu hoch aus. Verfasser wendet deshalb nicht wie Liebermann gleiche Volume Milch und wasserhaltigen Aether nebst 5 ccm Kalilauge (1.2 specifisches Gewicht), sondern auf 50 ccm Milch 55 bezw. 54 ccm wasserhaltigen Aether und 3 ccm Kalilauge (1.145 specifisches Gewicht) an. 20 ccm der Aetherfettlösung werden abpipettirt, in einem tarirten Kölbchen verdunstet und gewogen, während Liebermann die Bestimmung auf volumetrischem Wege (durch Volumendifferenz) zu Ende führt. Die Modifikation bedarf noch weiterer Bestätigung. Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

C. Stöckmann in Ruhrort. Darstellung von basischen Ziegeln aus Strontianit. (D. P. 24226 vom 21. September 1882.) Der rohe oder gebrannte Strontianit wird mit Thon oder thonhaltigem Eisenstein in solchem Verhältniss gemischt, dass die fertigen Ziegel bis etwa 10 pCt. Kieselsäure enthalten, und dann mit Theer oder schweren Kohlenwasserstoffen zu einer plastischen Masse verarbeitet, um Steine daraus formen und pressen zu können. Wenn die letzteren

aus der Form kommen, werden sie aussen mit feinem Thon oder Eisenstein bestäubt, getrocknet und gebrannt. Die Bestäubung hat zur Folge, dass beim Brennen eine Verbindung des Thons mit dem Strontian eintritt und sich dadurch eine gewisse Glasur bildet, welche den Stein beim späteren Aufbewahren vor dem nachtheiligen Einfluss der Luftfeuchtigkeit schützt.

Jean Gemperle in Wien. Sprengpatronen. (D. P. 23933 vom 10. December 1882.) 73 Gewichtstheile Kalisalpeter und 1 Gewichtstheil Magnesiumsulfat werden in $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes kochendem Wasser gelöst und mit 8 Gewichtstheilen gemahlener Holzkohle, 8 Gewichtstheilen gemahlener Kleie und 10 Gewichtstheilen Schwefel, welche Bestandtheile vorher trocken gemischt wurden, versetzt. Die gut durchgerührte Masse wird 2 Stunden auf 140° erhitzt und schliesslich in einem Trockenapparate während 5 Stunden bei einer Temperatur von 50° getrocknet. Aus der getrockneten Masse werden Cylinder oder Patronen gepresst.

C. F. Claus in London. Fabrikation von weissen Pigmenten und Alkalien. (Engl. P. 4107 vom 28. August 1882.) Galmei oder Zinkcarbonat wird fein gepulvert und in Ammoniak gelöst. Aus der filtrirten Lösung wird das Zink durch ein lösliches Sulfid als Schwefelzink gefällt. Bei Anwendung des Sulfids einer alkalischen Erde erhält man in dem Niederschlag auch das Carbonat derselben. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei Luftabschluss geglüht. Bei Anwendung von Schwefelammonium als Fällungsmittel erhält man reines Schwefelzink. Das freie und an Kohlensäure gebundene Ammoniak wird durch Destillation wieder gewonnen. Bei Fällung mit Schwefelalkali gewinnt man aus der Lösung Natrium- bzw. Kaliumcarbonat. Das Schwefelnatrium (-kalium) wird durch Zersetzung von Sulfat mit Schwefelbaryum dargestellt. Das Baryumsulfat kann dem Schwefelzink dann zugemischt werden. Man kann das Alkalisulfat auch gleich der ammoniakalischen Zinkcarbonatlösung vor dem Fällen mit Schwefelbaryum zusetzen. Statt Zinkcarbonat kann auch Zinkoxyd in Mischungen von Ammoniak und Ammoniumcarbonat gelöst werden.

C. F. Claus in London. Poröse kieselsäurehaltige Stoffe für Filterzwecke. (Engl. P. 4108 vom 28. August 1882.) Es wird das als Ganister oder Dinasstein bekannte Material benutzt. Dasselbe wird ähnlich wie zur Herstellung von Dinasziegeln behandelt. Für viele Zwecke können die letzteren, nachdem sie etwas aufgebrochen sind, ohne weiteres benutzt werden. Besonders sollen sie sich zur Füllung von Condensations-, Gay-Lussac- und Gloverthürmen eignen; ebenso zur Zersetzung der Schwefelsäure und, mit Platin überzogen,

zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Um das Material noch mehr widerstandsfähig gegen Säuren zu machen, wird zur Bindung der Kieselsäure nicht Kalk benutzt, sondern ein Silicat mit mehr als einer Base, Blei, Baryt, Strontian, Thonerde, Zink und Kalk. Die Doppelsilicate werden durch Schmelzen der Bestandtheile oder besser durch Fällen von Wasserglaslösung hergestellt. Die fein gepulverten und innig gemischten Bestandtheile werden in beliebige Form gebracht und bei Weissgluth gebrannt.

C. F. Claus in London. Fabrikation der Silicate von Zink, Blei, Baryt und Strontian. (Engl. P. 4131 vom 29. August 1882.) Zinksilicat wird durch Lösen von Zinkoxyd in Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak und Fällen mit Wasserglas hergestellt. Aus der vom Niederschlag getrennten Lösung wird das Ammoniak, sowie Aetzalkali oder Alkalicarbonat wieder gewonnen, welche letzteren Körper wieder zur Bereitung von Wasserglas dienen. Bleisilicat wird in ganz analoger Weise durch Lösen von Bleioxyd in Aetznatron u. s. w. hergestellt. Baryumsilicat wird durch Fällen einer Lösung von Baryumsulfid mit Wasserglas hergestellt. Das gelöste Alkalisulfid wird zur Trockne gebracht und kann dann mit Sand und Kohle zur Darstellung von Wasserglas zusammenschmolzen werden. Wird bei der Fällung ein Ueberschuss von Alkalisilicat angewendet, so geht dieser als unlösliches Doppelsilicat in den Niederschlag über. Diese Silicate sollen in der Glasindustrie und den keramischen Gewerben benutzt werden.

Carl Pieper in Berlin. Darstellung von Erdphosphaten und manganreichen Eisenoxyden aus Schlacken von der kalkbasischen Entphosphorung des Roheisens. (D. P. 24130 vom 30. November 1882.) Die feingepulverten Schlacken werden zuerst bei oxydirender Flamme geröstet, um die Oxydule des Eisens und Mangans in Oxyde und Oxydoxydule umzuwandeln. Darauf wird das Schlackenpulver mit verdünnter Salzsäure behandelt. Nur die Erdphosphate und die an Erden gebundene Kieselsäure werden gelöst. Aus der Lösung wird die Phosphorsäure allein oder mit der Kieselsäure durch Kalkmilch ausgefällt, je nachdem man von der letzteren bis zur vollständigen oder nahezu vollständigen Neutralisation hinzufügt. Die als Rückstand verbleibenden Eisen- und Manganoxyde gelangen wieder in den Hüttenbetrieb zurück.

Otto Korschelt in Dresden. Herstellung eines weissen Kalkthonerdeglases. (D. P. 24227 vom 4. Oktober 1882.) Der Glassatz wird mit Ausschluss jeglicher Alkalien aus 10 bis 18 Gewichtstheilen Thonerde, 55 bis 67 Gewichtstheilen Kieselsäure und 35 bis 15 Gewichtstheilen Kalk (oder Magnesia wie Baryt) zusammengesetzt, wobei die Thonerde in Gestalt möglichst eisenfreier, thonerde-

haltiger Gesteine, wie die Kaoline oder die besseren sogenannten feuerfesten Thone, oder thonerdereicher, feldspathartiger Gesteine und der Kalk in Gestalt eisenarmer Spathe oder gelöschten Kalkes zugeführt wird, während ein besonderer Quarzzusatz nur bei nicht schon sehr kieselssäurereichen Thonen erforderlich ist. Die Bestandtheile werden in einem Siemens'schen continuirlichen Ofen geschmolzen. Ein klares und homologes, stark lichtbrechendes Glas erhält man, wenn man in dem vorstehenden Recept 5 bis 7 pCt. Kalk durch eben so viel Natron ersetzt.

Joh. Bielenberg in Chemnitz. Verfahren, um kieselssäurehaltige Erden und Steinarten als hydraulisch machende Zuschläge (Puzzolane) geeignet zu machen. (D. P. 24038 vom 28. November 1882.) Die kieselssäurehaltigen Erd- und Steinarten, wie Thonporphyr, Thonschiefer, Sandstein und Lehm, selbst Schlamm oder Schlick aus Flüssen und Meeren, werden geglüht, dann der Einwirkung schwefliger Säure ausgesetzt und hierauf fein gemahlen; sie erhalten dadurch in Verbindung mit Kalk hydraulische Eigenschaften, so dass sie in dieser Beziehung dem Trass, der Puzzolane- und Santorinerde gleichen. Die Steinmassen werden mit Kohle gemengt und gebrannt, wobei man an den Luftzuglöchern des Ofens Rohre einsetzt, die mit Kohle und Schwefel gefüllt sind und anbrennen, sobald der Brand bis dahin gelangt.

Adolph Frank in Charlottenburg. Neuerungen an dem Verfahren zur Herstellung fester poröser Steinmassen aus fein zertheilter Kieselsäure. (Zusatzpatent zu No. 21074 vom 6. December 1881. — D. P. 23368 vom 26. December 1882.) Die Kieselerde wird mit einem organischen Stoff, wie Blut, Leim, Kleber u. s. w. oder Zucker, Gummi, Stöcke, Theer, Kohlenstaub u. s. w. und ausserdem mit einer Verbindung der Alkalien, alkalischen Erden und Magnesia gemischt und gebrannt. Diese Verbindungen verhalten sich dann wie freie Alkalien, indem ihre Säure durch die Kieselsäure ausgetrieben wird und die so entstandenen Silicate die Masse verkitten. Als solche Verbindungen werden die Haloïdsalze, die Fluoride, die Carbonate, Nitrate, Borate, Sulfate, Phosphate und basische Silicate benutzt.

Josiah Hardman in Stoke upon Trent hat ein Patent erhalten auf die Destillation von Kohle bei so hoher Temperatur, dass wesentlich Benzol und Homologe entstehen. Diese Kohlenwasserstoffe werden aus dem Gase in Condensationsapparaten abgeschieden, welche mit Anthracenöl oder andern schweren Kohlenwasserstoffen beschickt sind. Das Gas kann dann nicht mehr als Leuchtstoff, sondern nur als Heizgas benutzt werden. (Engl. P. 4312 vom 11. September 1883).

James Alfred Kendall in London. Verfahren, Kohlengas und ähnliche Gase zur Benzolgewinnung geeigneter zu machen und den Benzolgehalt zu erhöhen. (D. P. 24318 vom 22. September 1882.) Das Steinkohlengas wird durch ein System von mit Coks oder Holzkohlen angefüllten eisernen Röhren geleitet, welche in Rothgluth erhalten werden. Es soll dadurch eine Bereicherung an Benzol bis 40 pCt. darüber und eine Verminderung der die Nitrobenzolgewinnung beeinträchtigenden Kohlenwasserstoffe erreicht werden.

Willibald Hentschel in Dresden. Darstellung von Salicylsäure und alkylirten Phenolen aus Phenylkohlen säureestern. (D. P. 24151 vom 3. Januar 1883.) Ein Gemenge von Diphenylcarbonat $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$ wird mit einer äquivalenten Menge Alkali, sei es in Gestalt von geschmolzenem Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat bzw. Natriumhydroxyd und Alkohol in einer indifferenten Atmosphäre auf 200° erhitzt, Phenol bzw. Phenetol destillirt ab, während aus dem in Wasser gelösten Rückstand die Salicylsäure sich auf Zusatz von Salzsäure ausscheidet. Das Diphenylcarbonat erhält man durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Phenolnatrium, wobei das Diphenylcarbonat mit wenig Phenol verunreinigt ausfällt. An Stelle des Diphenylcarbonats können auch andere Phenylkohlen säureäthyläther benutzt werden; dieselben ergeben alkylirte Phenole und ebenfalls Salicylsäure.

Rob. Irvine in Edinburgh. Gewinnung von Anthracen aus Reten. (Engl. P. 4276 vom 8. September 1882.) Der Erfinder nennt die festen Antheile, die sich bei der Destillation von Harz mit Alkali ergeben, Reten und will aus diesen durch Behandlung derselben in Retorten bei Rothgluth unter andern Produkten Anthracen erhalten.

Sal. Heimann in Hamburg. Behandlung von Torf. (Engl. P. 4281 vom 8. September 1882.) Der Torf soll zur Herstellung von künstlichen Steinen, Drainröhren u. dergl. dienen. Der entwässerte und getrocknete Torf wird mit 15—25 pCt. der eisenhaltigen Rückstände der Anilinfabriken gemischt. Dies geschieht in einem Kessel, in dem die Rückstände durch Wärmezufuhr erweicht werden. Die Masse wird dann unter Anwendung von Druck geformt. Dieselbe soll auch wie Asphalt zum Belegen von Strassen, ferner zur Anfertigung von Schuhsohlen dienen.

Jul. Rütgers in Wien empfiehlt in dem D. P. 24295 vom 30. November 1882 zur Vertilgung der Reblaus und anderer Insecten die Pyridinbasen, aus dem zwischen 80 und 250° siedenden Theil des Steinkohlentheers durch Ausschütteln mit einer Säure gewonnen, als solche oder in Form von Salzen.

K. Oehler in Offenbach a./M. Blaue schwefelhaltige Farbstoffe. (D. P. 24125 vom 4. Februar 1883.) Eine Lösung von Nitrosodimethylanilin in concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt wird mittelst Zinkstaub oder Eisenfeile noch weiter reducirt, bis die Lösung farblos ist. Dann wird mit Eisenchlorid oxydirt.

F. C. Glaser in Berlin. Verbessern des Tabaks. (D. P. 24114 vom 26. Januar 1883.) Die in dem Tabak enthaltenen fetten oder harzartigen Substanzen werden mittelst Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff oder dergl. extrahirt. Dem Extrakt werden die wachsartigen Bestandtheile durch $\frac{1}{2}$ procentige Ammoniaklösung entzogen. Mit dem so gereinigten Extrakt, das die aromatischen Bestandtheile, Farbstoffe, das Nicotin des Tabaks enthält, wird der extrahirte Tabak in bestimmter Dosirung imprägnirt.

Ch. Violette und Alph. Buisine in Lille. Extraktion der in fetten Körpern befindlichen wesentlichen Bestandtheile. (D. P. 23777 vom 7. Oktober 1882.) Die Fette oder Oele werden mit Ammoniaklösung in einem Autoclaven unter Druck von 5 bis 7 Atmosphären erhitzt. Es bildet sich Ammoniakseife und Glycerin. Das Reaktionsprodukt wird nun bei gewöhnlichem Druck bis auf 180° erhitzt, wobei sich die Ammoniakseife zersetzt und das Ammoniak frei wird. Es bleibt ein Gemisch von Fettsäuren und Glycerin, das mit Wasser unter Einleitung von Dampf gut durchgerührt wird, wobei das Glycerin vom Wasser aufgenommen wird. Die Glycerinlösung wird von den Säuren mechanisch getrennt.

A. Glatz in Giengen. Künstliches Leder. (D. P. 24177 vom 28. Januar 1883.) Wolle oder halb oder ganz wollene Filze oder Watten werden mit einer ungefähr 25° B. starker Natronlauge imprägnirt. Hierdurch verwandelt sich die organische Faser in eine hornartige elastische Masse, welche alsdann mit Lohbrühe oder einer anderen gerbstoffhaltigen Flüssigkeit gegerbt und hierauf dem Druck einer hydraulischen Presse ausgesetzt wird.

K. Trobach und A. Cords in Berlin. Herstellung von Spiritus unter gleichzeitiger Gewinnung von Futterkuchen. (D. P. 24068 vom 1. März 1883.) Aus den geriebenen Kartoffeln wird das Fruchtwasser abgepresst, dieses aufgeköcht, vom coagulirenden Eiweiss befreit und noch heiss der abgepressten Kartoffelmasse wieder zugesetzt, welche nun verzuckert und in üblicher Weise weiter verarbeitet wird. Die Maische wird vor oder nach der Gährung mittelst Centrifuge oder Filterpresse filtrirt. Die Rückstände von dieser Operation werden mit dem Eiweiss und der entgeisteten Maische gemischt auf Futterkuchen verarbeitet. Durch Entfernung der Eiweissstoffe



aus dem Fruchtwasser, sowie durch Neutralisiren der Säure in der Maische mittelst Kupferspänen oder Kreide oder dergleichen soll die Bildung von Fuselöl und Aethern vermieden oder wenigstens wesentlich verringert werden.

G. Henry in Rennes will nach dem D. P. 24404 vom 6. October 1883 den Alkohol aus der Maische dadurch abscheiden, dass diese unter einem Druck von 15 Atm. mit Kohlensäure gesättigt wird, welches Gas bei dann folgender Expansion die Alkoholdämpfe mit sich fort-reissen soll(!).

John Kingsford Field in London. Befreiung des Fuselöls von üblem Geruch und Wassergehalt. (D. P. 23153 vom 19. December 1882.) Das Fuselöl wird destillirt, bis 90 pCt. übergegangen sind, und aus dem Destillat der Hauptbestandtheil, der Amylalkohol, welcher rein geruchlos sein soll, mit Petroleumäther ausgeschüttelt und durch Destillation wieder von demselben getrennt. Der in Petroleumäther unlösliche Theil besteht aus den anderen Bestandtheilen, dem Butyl- und Propylalkohol sammt dem vorhandenen Wasser.

M. E. Unger in Berlin und J. Wasem in Frankfurt a./M. Darstellung eines Ersatzmittels für Knochenkohle aus Kohle von thierischen Abfällen, Bimstein und Kalk. (D. P. 24341 vom 13. Februar 1883.) Die thierischen Abfälle (altes Leder, Abgang der Abdeckereien u. s. w.) werden in geschlossenen Retorten verkohlt, die stickstoffreiche Kohle wird mit gemahlenem oder grob zerkleinertem Bimstein und hydraulischem Kalk gemengt und geformt. Nach längerer Zeit erhärtet das sehr poröse Gemenge. Anstatt thierischer werden auch pflanzliche Abfälle, z. B. Rübenschnitzel, vorgeschlagen.

Th. v. Korvin-Sakovicz und D. Rosenblum in Warschau. Entfärben krystallisirten, wasserfreien Traubenzuckers. (D. P. 24181 vom 7. Februar 1883.) Die durch Kreide neutralisirte Stärke-zuckerlösung wird auf 45° abgekühlt, mit übermangansaurem Kalium in einer Menge von 0.2 pCt. der angewendeten Stärke versetzt und von dem entstehenden braunen Niederschlage sammt den Resten des Gypses durch die Filterpresse befreit.

E. A. Schott in Kreiensen reinigt Rübensaft und Melasse vermittelst Wasserglaslösung. (D. P. 24129 vom 23. November 1882.) Der rohe Rübensaft oder die Melasse wird mit Kaliwasserglas versetzt, und zwar in um so grösserer Menge, je mehr Gummigallerte er enthält, alsdann heiss mit schwefliger Säure bis zur schwach alkalischen Reaktion saturirt, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und vom ausgeschiedenen Kieselsäurehydrat durch Filtration getrennt.

H. Steffens in Mühlberg a./E. Gewinnung des Ammoniaks aus dem Alkohol der Melasse-Entzuckerungs-Fabriken durch Ausfüllen mit Schwefelsäure. (D. P. 23594 vom 13. Januar 1883.) Der bei der Destillation des Zuckerkalkes oder der Laugen wiedergewonnene ammoniakalische Alkohol wird mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei sich festes schwefelsaures Ammoniak in kleinen Krystallen fast quantitativ abscheidet. Ist der Alkohol sehr wasserhaltig, so scheidet sich eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ab. In diesem Falle führt man in diese eine heiss gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali mit der Vorsicht ein, dass sie nicht mit dem Alkohol in Berührung kommt. Die entstandene Lösung von schwefelsaurem Kaliammoniak wird dann mit dem darüberstehenden Alkohol gemischt, wobei sich das schwefelsaure Kaliammoniak ausscheidet.

Berichtigungen: /

- Jahrgang XVI, No. 3, S. 429, Z. 7 v. u. lies: »Eikman« statt »Eijkmann«.
 » » » 3, » 429, » 8 v. u. lies: »Thunb.« statt »Thumb.«.
 » » » 9, » 1368, » 6 v. u. lies: »Elion« statt »Ellon«.
 » » » 10, » 1439, » 12 v. u. lies: »Salpetrigsäure-, Schwefligsäure-,
 Cyanwasserstoffsäure-Aethern«
 statt »Salpetersäure-, Schwefel-
 säure-, Cyanäthern«.
 » » » 10, » 1442, » 3 v. o. lies: »0.0426 g« statt »0.0429 g«.
 » » » 10, » 1442, » 6 v. o. lies: »0.1295 g« statt »0.1323 g«.
 » » » 13, » 2247, » 5 v. o. lies: »Ausbeute von 18—20 g« statt
 »Ausbeute von 18—20 pCt.«.
 » » » 13, » 2253, » 4 v. o. lies: »740 mm Bar.« statt »740 mm
 Baryum«.
 » » » 13, » 2254, » 2 v. u. lies: »Schmelzpunkt« statt »Siede-
 punkt«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. November 1883 im Saale der
 Bauakademie am Schinkelplatz.



m

M

b
e
r



Sitzung vom 12. November 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende sagt, er müsse zunächst dem Gefühle des Schmerzes und der Entrüstung Ausdruck geben, welches die ganze chemische Welt bei der Kunde von dem ruchlosen, an dem kaum enthüllten Liebig-Denkmal in München verübten Frevel erfüllt habe. Angesichts mannichfach sich widersprechender Zeitungsberichte werde die Versammlung mit Interesse von einem Schreiben Kenntniss nehmen, welches ihm als zeitigen Präsidenten der Gesellschaft von Hrn. Dr. von Erhardt, Bürgermeister von München, am heutigen Tage zugegangen sei:

München, den 10. November 1883.

Frevelnde Hände haben vor drei Tagen das Liebig-Denkmal beschädigt und geschändet durch eine grössere Zahl von Flecken am Haupt, am Gewand und am Sockel. Der Thäter dieses Bubenstückes ist unbekannt; für seine Ermittlung ist ein Honorar von **Eintausend Mark** durch öffentliche Ausschreibung von Seite der Behörde zugesichert. Die Flecke sind durch salpetersaures Silber mittelst eines Pinsels hervorgebracht, wie die Herren Geheimrath von Pettenkofer und Professor Dr. Baeyer auf Grund ihrer Untersuchungen constatirt haben. Dieses Silber ist 2 bis 3 Millimeter tief in den Marmor eingedrungen.

Die Entrüstung dahier ist eine allgemeine.

Die Herren von Pettenkofer und Baeyer werden an Stücken des gleichen Marmors, aus dem die Statue Liebig's hergestellt worden ist, Versuche ausführen, wie mit bestem Erfolge solche Flecken wieder

beseitigt werden können, und erst, wenn die Resultate dieser Versuche festgestellt sind, wird zur Ausfüllung der Flecke auf dem Denkmal geschritten werden.

Indem ich mir weitere Mittheilung vorbehalte, bin ich mit ausgezeichneter Hochachtung und bestem Gruss

Ihr

ergebener

Dr. A. von Erhardt,
Bürgermeister.

An

Hrn. Prof. A. W. Hofmann.

Hr. C. Scheibler macht den Vorschlag, dass die Executiv-Commission für die Errichtung von Liebig-Denkmalern in München und Giessen ersucht werde, aus den nach Deckung der Ausgaben für das Münchener Denkmal noch vorhandenen Ueberschüssen gleichfalls einen Preis auf die Ermittlung des Thäters zu setzen.

Hr. C. A. Martius macht darauf aufmerksam, dass die verbliebenen Ueberschüsse für einen ganz bestimmten Zweck, nämlich für die Errichtung einer zweiten Statue in Giessen bestimmt seien, welchem sie nicht entzogen werden dürften. Die Mittel zum Ausschreiben eines Preises würden sich aber durch eine Subscription beschaffen lassen.

Der Vorsitzende bemerkt, dass hier ein Fall vorliege, in welchem, seiner Ansicht nach, die Gesellschaft als solche eintreten müsse. Der Verein sei ja in der glücklichen Lage, sich finanziell etwas freier bewegen zu können. Er wolle überdies bemerken, dass die Angelegenheit geschäftlich nur in der Gesellschaft von dem Vorstande erledigt werden könne, welchen er Angesichts des offenbarten lebhaften Interesses, unverzüglich einberufen werde, um die geeigneten Schritte zu veranlassen.

Auch Hr. G. Krämer spricht sich dafür aus, dass der additionelle Preis auf Ermittlung des Thäters direct von der chemischen Gesellschaft ausgehen müsse.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Th. Pfeiffer, Göttingen;
Alfred Bertschinger, Zürich;
Emil Schilling, Halle a./S.;
Max König, Aarau i. d. Schweiz;
Ulrich Fuchs, Oerlikon-Zürich;
Saly Culp, Barmen;
Hugo Schoellkopf, Wiesbaden;

Alfred Wahl, Halle a./S.;
 Frederick Wm. Streatfield, London;
 S. Y. Schiller, Boston;
 Dr. Charles Dreyfuss, Clayton near Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Fritz von Eyern, chem. Institut d. Univers. Strassburg
 (durch R. Fittig und L. Wolff);
 M. Niemeyer, { Chem. Institut Marburg (Th. Zincke und
 H. Bindewald, { Ferd. Tiemann);
 Professor Guilio Monselise, Mantova, via Aquello No. 3
 (durch Hans Hussy und Ed. Vicari);
 Hermann Pohlmann, Sugar House, West-Farnham, Canada
 (durch O. H. Krause und E. H. Niese);
 O. Borgmann, stud. phil., }
 Berlin, Georgenstr. 34/36 } (durch S. Gabriel und
 E. Fues, stud. phil., Berlin, } O. Döbner);
 Scharnstr. 19, II
 H. Schiller-Wechsler, stud., Moh- } Berlin (durch Ferd.
 renstr. 58 } Tiemann und J.
 Stolte, stud., Oranienburgerstr. 51, II } Biedermann);
 Rudolf Hefelmann, Georgenstr. 34/36, Berlin (durch S.
 Gabriel und A. Schnell);
 Dr. Heinrich Sattler, Assistent, Heidelberg (durch Ferd.
 Tiemann und Aug. Bernthsen);
 Jacob Nemirowitz, }
 Aug. v. Lersner, }
 Max Hamel, }
 Ernst Burkard, } stud. chem., Polytechnikum
 Max Prater, } Dresden (durch W. Hempel und
 Mathias Bernstein, } R. Schmitt);
 Siegfried Pollak, }
 Richard Jacoby, }
 Theodor Berberich, }
 Theodor Schneider, Paris 40 rue du Fbg. St. Germain
 (durch Arth. Henninger und Adrien Fauconnier);
 Dr. Isidor Soyka, Privatdozent, Assistent am hygienischen
 Institut, München (durch Eug. Bamberger und S.
 Gabriel);
 Eugen Ronnig, stud. phil., Eichendorffstr. 2, III, Berlin
 (durch S. Gabriel und H. Paucksch);

- Paul Feist,
 Carl Daimler,
 Dr. Robert Kramer,
 Friedrich Schillow,
 T. J. Wrampelmeier,
 M. Dérivaux, Chemiker, Wesserling i./E. (durch Alb.
 Haller und E. Nölting);
- Sergei Chrennikoff,
 Albert Haas,
 Léon Flachet,
 William Herrick,
 Victor Lendeeke,
 Theodor Mossig,
 Benedict Pick,
 John Prochatzka,
 Anton Ulrich,
 Richard Wendel,
 Ludwig Seitz, Wienerstr. 6,
 Josef Hertkorn, Zwei- } München (durch E. Renouf
 brückenstr. I, III, } und Clemens Zimmer-
 mann);
- Dr. Frederick Mahla, 2441 Indiana Avenue, Chicago
 (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Chemiker-Kalender 1884 von Rud. Biedermann. V. Jahrg.
 Nebst Beilage. Berlin 1884.
85. Naturen 1883. No. 8 und 9.
136. Die landwirthschaftlich-chemische Versuchs- und Samen-Control-Station
 am Polytechnikum zu Riga. Bericht pr. 1881/82 von G. Thoms.
 Heft V. Riga, Moskau 1883.
382. Husemann, Aug. und Theodor und A. Hilger. Die Pflanzenstoffe.
 2. Aufl. 3. Lfrg. Berlin 1883.
468. Dépierre, Joseph und Conrad Bötseh. Die Waschmaschinen.
 Wien 1884.
469. Heinze, Robert. Anleitung zur chemischen Untersuchung und ratio-
 nellen Beurtheilung der landwirthschaftlich wichtigsten Stoffe. Wien,
 Pest, Leipzig 1883.
470. Otto's (Fr. Jul.) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. 6. Aufl.
 Neu bearb. v. Robert Otto. 1. Hälfte. Braunschweig 1883.
471. Reitlechner, Carl. Die Bestandtheile des Weines. 2. Aufl. der
 »Analyse des Weines«. Wien 1883.
1504. Gabba, C. L. Contributo alla storia delle falsificazioni e delle adul-
 terazioni degli alimenti.

1505. Kölliker, Alfred. Ueber die Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigäther. Inaug.-Diss. Würzburg 1883.
1506. Henry, Louis. Sur deux types distincts d'oxydes, glycoliques $C_n H_{2n} O$. — Sur le bromure de méthylène. Sep.-Abdr.
1507. Lobry van Troostenburg de Bruijn. Verhouding der drie dinitrobenzolen tegenover cyaankalium in alkoholische oplossingen. Proefschrift. Leiden 1883.
1508. Löwenthal, Richard. Ueber die Amidine der Kohlensäure. Inaug.-Diss. München 1883.
1509. Müller-Erzbach, W. Die aus der Dichte abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen. Sep.-Abdr.
1510. Schmidt, Carl. Hydrologische Untersuchungen XXXIII—XLII. Sep.-Abdr.
1511. Slocum, Frank L. On phenyl- β -acetylactic acid and the preparation of phenylcrotonic and phenylangelic acids. Inaug.-Diss. Strassburg 1883.
1512. Thoms, G. Die Ergebnisse der Düngercontrole 1882 83. Riga 1883. Sep.-Abdr.
- 1513—1524. American Institute of Mining Engineers. (12 Sep.-Abdr.).

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

482. O. Loew: Ueber einige eigenthümliche Verbindungen von Silber mit eiweissartigen Körpern.

(Eingegangen am 31. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Silberalbuminat mit überschüssiger, ammoniakalischer Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen lässt, so erfolgt keinerlei Veränderung; beim Erwärmen jedoch wird ein rothbrauner Körper von auffallenden Eigenschaften gebildet.

Frisch gefälltes Silberalbuminat, etwa 10 g Trockensubstanz entsprechend, wurde mit 600 ccm 4procentigen Ammoniaks bis zur Lösung erwärmt, nach Zusatz von 100 ccm einer ammoniakalischen 10procentigen Silbernitratlösung 14 Stunden digerirt und hierauf die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der erhaltene flockige, rothbraune Niederschlag wurde nach dem Auswaschen nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und der ausfallende Körper gut ausgewaschen.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich jedoch in verdünnten Alkalien sowie verdünnter Schwefelsäure, worans ihn

Salze wieder füllen. Die Analyse ergab: C = 34.30 pCt., H = 4.51 pCt., N = 9.50 pCt., Ag = 32.20 pCt., (O + S) = 19.49 pCt., woraus ersichtlich ist, dass das Verhältniss von C:N noch dasselbe ist wie im Eiweiss, resp. Pepton, nämlich C₁:N₁, aber der Sauerstoffgehalt relativ grösser geworden ist¹⁾. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Silbers in dieser Verbindung; dasselbe scheidet sich nämlich sowohl bei Digestion des Körpers mit Barytwasser wie mit Salzsäure zum grössten Theil als Metall aus, während ein Körper von den Reaktionen des Peptons in Lösung geht. — Die ammoniakalische, rothbraune Lösung des Körpers giebt mit H₂S eine dunkle, rasch in grün übergehende Färbung, ohne dass sich, selbst nach Wochen, Schwefelsilber abscheidet. Dieser Zweck wird nur erreicht, wenn die schwefelsaure Lösung im erwärmten Zustande mit H₂S behandelt wird. Dieser rothbraune Körper hat auch deshalb einiges Interesse, weil er in manchen Beziehungen demjenigen gleicht, den ich durch Einwirkung verdünnter ammoniakalischer Silberlösung auf das Eiweiss lebender Zellen (der Alge Spirogyra) erhalten habe. Der sehr charakteristische Unterschied ist jedoch der, dass letzterer bei gewöhnlicher Temperatur und dann nur in lebenden Zellen²⁾ entsteht; ersterer aber lediglich bei höherer Temperatur und in relativ concentrirten Lösungen gebildet wird. Ferner wird letzterer Körper von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, wohl aber ersterer, bei Abwesenheit von Salzen. Letzterer wird unter keinen Bedingungen durch H₂S zersetzt, ersterer aber in erwärmter, schwefelsaurer Lösung.

Einen Körper von noch viel höherem Ag-Gehalt erhält man, wenn man der ammoniakalischen Mischung von Silbernitrat und Eiweiss noch Aetzkali zusetzt. In diesem Falle jedoch wird bei nicht vorsichtiges Operation leicht metallisches Silber abgeschieden. Frisch gefälltes Silberalbuminat, 5 g Trockensubstanz entsprechend, wurde in 300 ccm 3 procentigen Ammoniaks gelöst, dann 65 ccm 10 procentiger ammoniakalischer Silbernitratlösung und 5 g Aetzkali zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade digerirt, bis sich eben eine Ausscheidung metallischen Silbers zu zeigen begann. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure bildet sich nun ein dunkler Niederschlag, der nach sorgfältigstem Auswaschen mit kaltem Wasser in Ammoniak mit schwarzgrüner Farbe löslich ist. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen silberglänzenden Spiegel, den Ammoniak wieder mit dunkelgrüner Farbe löst. In Wasser und verdünnten Säuren ist der Körper

¹⁾ Der Silbergehalt scheint von der Länge der Digestion und der zugesetzten Silbermenge abzuhängen; er wird nicht constant erhalten; ein etwas abgeänderter Versuch ergab einen ganz ähnlich sich verhaltenden Körper mit 36.1 pCt. Ag.

²⁾ Näheres hierüber in Pflüger's Archiv XXX, 357.

unlöslich; concentrirte Salpetersäure oxydirt denselben mit grosser Energie, concentrirte Schwefelsäure löst ihn schwierig mit grüner Farbe auf.

Beim Trocknen nimmt er einen metallischen, silbergrauen Glanz an, giebt beim Erhitzen im Röhrchen brenzlich-ölige Produkte vom Geruch verbrannten Horns und hinterlässt Kohlenstoffsilber. Der Silbergehalt des Körpers wurde zu 82.4 pCt. gefunden. Dass hier nicht an eine Silberverbindung im gewöhnlichen Sinne zu denken ist, versteht sich von selbst. Bei einem andern Versuche, bei welchem 50 g Eiweiss (coagulirt und gewaschen), 45 g Ag_2O , 20 g Aetzkali und 600 ccm 5 procentigen Ammoniaks angewendet und diese Mischung 4 Stunden digerirt wurde, erhielt ich ein Produkt, das nach dem Waschen, Wiederlösen in concentrirtem Ammoniak und Wiederfällen mit Schwefelsäure 77.1 pCt. Silber enthielt. Dieser Körper löste sich mit tief orangerother Farbe in Ammoniak zu einer opalisirenden, fast trübe erscheinenden Flüssigkeit. — Durch Trocknen verliert der Körper an Löslichkeit und nimmt ebenfalls Metallglanz an. Wird der Körper im nicht getrockneten Zustand mit Wasser gekocht, so geht ein Körper in Lösung, der farblos ist und die Reaktionen der peptonisirten Eiweisskörper giebt. Ganz analog, doch bedeutend rascher, wirken Barytwasser oder Salzsäure. Chlorsilber bildet sich bei Behandlung mit letzterer in nur geringer Menge, während nahezu 90 pCt. des Gesamtsilbers als Metall hierbei ausgeschieden werden.

Das eigenthümliche Verhalten des Silbers, sowie die entschieden nur von Metall abhängenden Färbungen¹⁾ scheinen mir für die Annahme zu sprechen, dass es sich hier um Verbindungen von wechselnden Mengen molekularen Silbers mit partiell oxydirtem Silberalbuminat handle. Aehnliche Verbindungen mit andern als Proteinkörpern herzustellen gelang mir nicht. Ebenso wenig gelang es, Körper von ähnlichem Verhalten zu gewinnen, als ich Eiweiss mit reducirenden Stoffen (z. B. Glycose) mischte und hierauf dann die ammoniakalische Silberlösung mit und ohne Zusatz von Kali bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur wirken liess. Das hierbei reducirte Silber scheidet sich jedenfalls sofort in grösseren Molekül aggregaten aus, so dass eine Anlagerung an das Eiweissmolekül nicht möglich ist.

München, October 1883.

¹⁾ Metallisches Silber in dünnen Schichten erscheint bei durchfallendem Lichte bekanntlich ebenfalls in einer Reihe von Farben.

489. C. Böttinger: Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäure.
(Eingegangen am 10. Nov.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel: Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäure veröffentlichte Hr. C. Etti im 58. Bande der Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien eine längere Abhandlung, deren erster Abschnitt ihre Spitze gegen meine Arbeit über Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei (Annalen der Chemie, 202. Band) richtet. Da es zu weit führen würde, wenn ich an dieser Stelle eine Analyse der Etti'schen Arbeit liefern wollte, so begnüge ich mich in gedrängter Form einige Thatsachen vorzuführen, welche zeigen werden, auf wie schwachen Füßen Etti's Schlussfolgerungen stehen.

I. Schüttelt man den wässrigen Auszug der Eichenrinde (deren Gerbstoff sich hierin vom Tannin, Sumachgerbstoff und dem Hauptbestandtheil des Vallonengerbstoffs unterscheidet) mit Brom, so fällt ein hellgelber Körper in reichlicher Menge heraus, welcher sich in Alkalien, Ammoniak, Anilin, Essigäther, Alkohol, besonders in einem Alkoholessigäthergemisch löst. Derselbe spaltet beim Erhitzen mit Zinkstaub in ammoniakalischer oder alkoholisch essigsaurer Lösung kein Brom ab, sondern bildet ein Salz. Schmelzendes Kali zerstört den Körper bis auf Spuren aromatischer Substanzen, von den Reaktionen der Protocatechusäure resp. des Resorcins. Concentrirte Salzsäure, Phosphorpentachlorid verändern den Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Die Zusammensetzung des Stoffs entspricht der Formel $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$. Die Dibromeichenrindegerbsäure, so nenne ich den Körper, verwandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 80° in Pentacetyldibromeichenrindegerbsäure, welche löslich ist in verdünnten Alkalien. Wird die Dibromeichenrindegerbsäure mit alkoholischem Kali und Jodalkyl auf 120° erhitzt, so verwandelt sie sich unter theilweiser Reduktion in Aetherarten. Dibromeichenrindegerbsäure und salzsaures Hydroxylamin reagiren in alkoholisch essigätherischer Lösung aufeinander; es entsteht ein stickstoffhaltiger Abkömmling der Dibromeichenrindegerbsäure, welcher beim Erhitzen mit Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Concentrirte Salzsäure wandelt die Dibromeichenrindegerbsäure bei 200° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung in einen bromfreien schwarzen alkali-unlöslichen Stoff um, welcher der Formel $C_{36}H_{18}O_{13}$ entsprechend zusammengesetzt ist und von Brom in einen alkalilöslichen Körper $C_{36}H_{14}Br_4O_{13}$ übergeführt wird.

II. Bei vorsichtigem Operiren lässt sich die Dibromeichenrindegerbsäure durch Brom in »dehydrirte Tetrabromeichenrindegerbsäure« umwandeln, welche sich leicht in Schwefelkohlenstoff, kaltem Alkohol und verdünnten Alkalien auflöst. Der neue Körper spaltet beim Er-

wärmen in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub Brom ab. Auch er liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einen stickstoffhaltigen Abkömmling. Seine Zusammensetzung ist $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$, seine Bildung aus der Dibromeichenrindegerbsäure erfolgt unter gleichzeitiger Elimination resp. Substitution von Wasserstoff. Essigsäureanhydrid führt den Körper bei 80° in eine Pentacetylverbindung über, concentrirte Salzsäure denselben in höherer Temperatur in eine in reinem Zustand wahrscheinlich bromfreie schwarze Substanz.

III. Phlobaphen und Eichenroth. In meiner Annalenabhandlung habe ich Phlobaphen und Eichenroth als identische Körper angesprochen, weil die von mir so benannten Stoffe unter den an jenem Ort angegebenen Bedingungen der Darstellung gleiche Löslichkeitsverhältnisse, Zusammensetzung, gleichartiges Verhalten gegen Essigsäureanhydrid u. s. w. besaßen. Verbindungsglieder zwischen der Eichenrindegerbsäure und jenen Stoffen waren mir schon damals bekannt, ebenso wusste ich, dass sie beim Erhitzen Wasser abspalten und Anhydride liefern.

»Für die Erkenntniss der Eichenrindegerbsäure sind aber die Stoffe besonders wichtig, welche das Maximum an Wasserresten enthalten«.

Das Phlobaphen und Eichenroth meiner citirten Abhandlung besitzen die empirische Zusammensetzung $C_{38}H_{26}O_{17}$. Sieben Wasserstoffatome dieses Complexes können durch Acetyl, Benzoyl ersetzt werden. Der schwarze Stoff, welchen concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur aus ihnen hervorbringt (ohne dass auch nur eine Spur Chlormethyl abgespalten würde) besitzt die Zusammensetzung $C_{38}H_{22}O_{11}$.

Bromirt man Phlobaphen in Chloroform, so wird es zunächst in Tribromphlobaphen $C_{19}H_{10}Br_3O_{8.5}$ ein rothbraunes Pulver umgewandelt, welches sich leicht in verdünnten Alkalien, nur sehr spärlich in absolutem Alkohol oder Essigäther löst. Essigsäureanhydrid führt diese Substanz in eine Acetylverbindung $C_{38}H_{13}Br_6Ac_7O_{17}$ über, welche sich nur sehr allmählich in verdünntem Alkali auflöst.

Bei energischer Bromirung entsteht aus dem Phlobaphen »Pentabromphlobaphen $C_{19}H_8Br_5O_{8.5}$, ausgezeichnet durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol, Alkalien und Soda, sowie durch seine Zersetzlichkeit. Wird das Phlobaphen bei 80° bromirt, so spaltet es Kohlensäure ab.

Phlobaphen wird beim Erhitzen mit reiner Jodwasserstoffsäure auf 150° reducirt.

Beim Erhitzen des Phlobaphens mit alkoholischem Kali und Jodalkyl auf 120° entstehen Aetherarten, welche sich leicht in Alkohol auflösen. Diese Phlobaphenäther gewinnt man auch leicht aus dem Kalisalz, welches beim Kochen von Phlobaphen mit alkoholischem Kali

erzeugt wird. Von den Aethern sind die besonders wichtig, welche das Maximum von Alkylresten enthalten. Auf 90—100° erhitztes Phlobaphen z. B. lässt nur drei Wasserstoffatome durch Kalium ersetzen; das so zusammengesetzte Kaliumsalz liefert zwar einen in Alkohol leicht löslichen, gegen übermangansaures Kali widerstandsfähigen Aether; derselbe schmilzt aber erst in hoher Temperatur und liefert bei der trockenen Destillation zumeist hochsiedende Oele. Nicht erhitztes Phlobaphen liefert dagegen leicht schmelzende Aether, welche bei der trockenen Destillation rauchartig riechende Oele in grosser Menge liefern. So gewinnt man aus Phlobaphenäthyläther neben 15 pCt. kohligem Rückstand ein öliges Destillat, welches zum grössten Theil unter 285° siedet. Diese Fraktion wird von Bichromat beim Erhitzen rasch, von Permanganat in der Kälte langsam oxydirt. Natronlauge erzeugt damit einen weissen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure spaltet dieselbe bei 160° in Chloräthyl und einen in Wasser leicht löslichen Körper von den Eigenschaften des Pyrogallols. Gleichzeitig entsteht etwas schwarze Materie. Kaliumpermanganat oxydirt den Phlobaphenäthyläther zu Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, welcher Propionsäure beigemischt sein muss, kleinen Mengen weisser, prismatischer Nadeln, endlich zu einem gelben leicht schmelzenden Stoff. Wird der letztere mit verdünnter Salzsäure auf 190° erhitzt, so entstehen Chloräthyl, Pyrogallussäure, etwas schwarze Materie.

Salzsaures Hydroxylamin liefert weder mit Phlobaphen noch mit seinen Aethern stickstoffhaltige Körper.

IV. Anhydroeichenrindegerbsäuren. In diese Gruppe von Stoffen sind die Körper zu zählen, welche man aus den Alkalisalzlösungen der Eichenrindegerbsäure durch Säuren abzuscheiden vermag; es gehört dazu der Stoff, welchen Kochsalz aus wässrigem Lohauszug (man entfernt die Proteinstoffe durch Abschäumen) beim Abdampfen herausfällt. Diese Stoffe sind durch ihr Verhalten gegen Brom zu charakterisiren — sie werden von demselben in Verbindungen vom Typus der »dehydrirten Tetrabromeichenrindegerbsäure« umgewandelt. Sie reagiren mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung stickstoffhaltiger Körper. Sie liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen und können in Aetherarten verwandelt werden, die nur schwierig von übermangansaurem Kalium oxydirt werden.

V. Zusammenfassung. Die Eichenrindegerbsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10}$, denn sie liefert ein Bromsubstitutionsprodukt von der Formel $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$. Wie dieses muss sie 5 alkoholische, durch Acetyl vertretbare Wasserstoffatome enthalten; sie enthält, wie dasselbe, ein Ketonsauerstoffatom. Wird die Dibromeichenrindegerbsäure neuerdings mit Brom behandelt, so werden zwei Wasserstoffatome derselben durch Brom ersetzt, zwei Wasserstoffatome

werden ohne Ersatz eliminirt. In der Eichenrindegerbsäure muss daher mindestens ein Atom Wasserstoff vorkommen, welches einen besonderen Charakter hat und vorzugsweise leicht austritt. Dieser Austritt muss bei der Phlobaphenbildung stattgefunden haben, sonst liesse es sich nicht erklären, warum bei der Bromirung des Phlobaphens eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome substituirt würde. Da das Phlobaphen keinen Ketonsauerstoff mehr, wohl aber mehr wie drei Hydroxylgruppen enthält, ausserdem reducirbar ist, so kann man es sich entstanden denken, in Folge des Eintritts der Reaktion der HH. von Pechmann und Duisberg¹⁾, denn die Gegenwart eines hydroxylreichen Phenols ist durch die Gewinnung der Destillations- und Oxydationsprodukte des Phlobaphenäthyläthers nachgewiesen. Fasst man alle Thatsachen zusammen, so kommt man dazu, die Eichenrindegerbsäure als das Condensationsprodukt eines sauerstoffhaltigen Aldehyds $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHO}$ mit Tannin, etwa als »Tetrahydroururtannin« aufzufassen.

Worms, den 8. November 1883.

484. E. Paternò: Noch einige Bemerkungen zur Geschichte der Sulfosäuren des Cymols.

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piacer.)

Hr. Prof. Claus hat es für nöthig gehalten auf meine, auf S. 1297 der Berichte d. J. veröffentlichte Bemerkung zu erwidern, um seine Behauptung aufrecht zu halten, dass ich im Gegensatze zu ihm das schwer lösliche sulfosaure Barytsalz, welches aus dem Cymol entsteht, für die zweite Sulfosäure des Cymols angesehen hätte; und um meine Erklärung, dass ich mich seit 1874 mit diesem Salze nicht mehr beschäftigt habe, als unrichtig darzustellen. Ich sehe mich daher gezwungen zu bemerken, dass erstens: ich nicht einsehe wie Hr. Claus glauben kann, dass ich mit einer im Jahre 1879 veröffentlichten Abhandlung »bis jetzt immer« etwas gegen seine Arbeiten über diesen Gegenstand, wovon die erste das Datum 24. April 1880²⁾ trägt, hätte behaupten können; ferner erkläre ich dass es nicht wahr ist, dass sich meine, von Hrn. Claus angeführte Abhandlung vom Jahre 1879³⁾ auf

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1883. 2219.

²⁾ Diese Berichte XIII, 896.

³⁾ Gazz. Chim. IX, 399.

das von mir im Jahre 1874 dargestellte schwerlösliche Barytsalz beziehe.

Es bleibt mir nur noch übrig, Hrn. Claus zu bitten, meine Arbeiten mit mehr Aufmerksamkeit zu lesen, da er sich dadurch leicht selbst überzeugen wird, dass das Recht gänzlich auf meiner Seite ist; ich betrachte hiermit für meinen Theil die Polemik als erledigt.

486. A. Basler: Ueber Condensationsprodukte des *p*-Nitrobenzylalkohols.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Zweck dieser Arbeit war einerseits das auf direktem Wege nicht fassbare *p*-Mononitrodiphenylmethan und seine Abkömmlinge zu erhalten, andererseits die Constitution des schon lange bekannten Benzylphenols aufzuklären, und ist die Untersuchung grösstentheils (S. 82) im Laboratorium des Hrn. Prof. Baeyer und auf dessen Veranlassung ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich die *p*-Nitrozimmtsäure und deren Aether, woraus durch Oxydation der Aldehyd und mit KOH der *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellt wurde.

Da ich nach der einzigen damals bekannten (1882) ziemlich relativen Patentangabe in den Berichten XIV, 2317 und 2576 nur sehr geringe Ausbeute erhielt und ich den *p*-Nitrobenzaldehyd für wichtig genug halte, so erlaube ich mir als Resultat einer langen Reihe quantitativer Versuche die verbesserte Methode zur Darstellung zu geben:

Darstellung des *p*-Nitrobenzaldehyds.

Man löst die gut getrocknete reine (gefüllte) *p*-Nitrozimmtsäure oder deren umkrystallisirte Aether in englischer Schwefelsäure (nähere Angaben siehe untenstehende Tabelle), trägt allmählich den feinpulverigen trockenen Salpeter ein und regulirt dabei die Temperatur wie angegeben. Nach Beendigung der Reaction lässt man die dicklich gewordene Masse circa 6 Stunden stehen und giesst dann auf die 10fache Menge Schnee oder Eiswasser, colirt den krystallinischen weissgelblichen (nicht schleimigen) Niederschlag ab, dekantirt in 3 pCt. Soda-lösung circa 6 Stunden, colirt abermals, wäscht gut aus und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf über (wobei man das Destillat stets wieder benutzt), oder krystallisirt direkt aus heissem Wasser um.

Hat man richtig operirt, so löst sich hierbei alles ohne einen schmierigen Rückstand (Friedländer's Dinitrokörper¹⁾).

Die unten angegebenen Mengen und namentlich Temperaturverhältnisse sind genau einzuhalten, da sich andernfalls die Ausbeute und Reinheit sehr verschlechtert.

p-Nitrobenzaldehyd.

1) aus der freien Säure	2) dem Aethyläther	3) dem Methyläther
96.5 g Säure in	110.5 Aether	103.5 Aether
1300.0 engl. Schwefelsäure	1500.0 Schwefelsäure	1400.0 Schwefelsäure
135.0 Salpeter	151.0 Salpeter	135.5 Salpeter
45—55° Temperatur	60—65° Temperatur	60—70° Temperatur
60—70 pCt. Ausbeute	65—75 pCt. Ausbeute	90—95 pCt. Ausbeute.

NB. Die Reinigung des Rohproduktes mit NaHSO_3 ist nach meinen Erfahrungen sehr unrationell, da beim Zersetzen der Doppelverbindung stets Verschmierung und Verlust eintritt.

Darstellung des *p*-Nitrobenzylalkohols.

1. Aus *p*-Nitrobenzaldehyd mit wässrigem KOH.

Als bestes Resultat (80—90 pCt.) habe ich folgendes gefunden: Man trägt 1 Theil ganz reinen feinst pulverisirten Aldehyd in 5—6 Theilen Natronlauge von 15 pCt. unter stetem Umrühren. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch unter Ausscheidung des Natronsalzes der *p*-Nitrobenzoesäure (in Blättchen); ist die Masse durch weitere Ausscheidung des Alkohols fast fest geworden, so lässt man noch circa 12 Stunden stehen. Hierauf löst man in wenig Wasser und extrahirt mit Aether, verdunstet diesen und krystallisirt aus heissem Wasser um, woraus sich der Alkohol in breiten langen gelblichen Spiessen vom Schmelzpunkt 92° abscheidet. Diese färben sich am Lichte bald gelblich grün.

2. Aus *p*-Nitrobenzylacetat.

Nach der bekannten Methode habe ich aus *p*-Benzylchlorid das Acetat dargestellt, dieses nitirt und daraus auf folgende Weise den Alkohol erhalten:

- In 40 Theilen Sprit löst man in Siedehitze
- 20 Theile *p*-Nitrobenzylacetat und giebt nun unter gutem Umschütteln
- 35 Theile einer 15 procentigen Natronlauge (wässrige Lösung) zu.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2577.

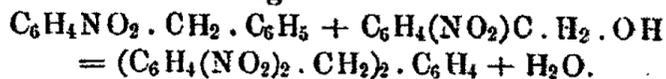
Nach 5 Minuten kühlt man rasch ab und giesst den bräunlichen Brei in circa 200 Theile Eiswasser und colirt den Niederschlag ab. Die Ausbeute ist eine gute, circa 75 pCt.

Condensation von *p*-Nitrobenzylalkohol und Benzol
mittelst concentrirter Schwefelsäure.

Zunächst ist zu beachten, dass der Alkohol ganz rein, namentlich frei von Aldehyd (und den aus etwa vorhandengewesenen Dinitroverbindungen Friedländers s. o. entstandenen Produkten!) sein muss, da sonst starke Verschmierung eintritt unter Bildung blauer oder rother Farbstoffe. Da ich diesen letzteren Umstand anfangs der zu grossen Concentration der H_2SO_4 (1.84) zuschrieb, so verdünnte ich dieselbe mit Eisessig, erhielt aber statt des gesuchten Mononitrodiphenylmethans nur *p*-Nitrobenzylacetat, wie solches die Analyse, der Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten der Körper bewies.

Ein anderer unangenehmer Umstand bei der Condensation ist der, dass sich der Alkohol in Benzol (K) nicht löst. Ich versuchte daher den Alkohol in der Schwefelsäure zu lösen. Er löste sich allerdings, aber wahrscheinlich unter Bildung von Aether, so dass ich nur sehr geringe Ausbeute erhielt. Ich ging daher folgendermaassen zu Werke: 1 Theil des feinst pulverisirten Alkohols wurde in 20 Theilen Benzol (reinstem krystallisirten und fraktionirten) suspendirt und dazu unter Umschütteln 10 Theile englische (reine) Schwefelsäure zugegeben, 5—10 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt, wobei sich der Alkohol löste und die ganze Schwefelsäurelösung dunkler (bräunlich, nicht blau!) wurde. Hierauf wurde die Schwefelsäurelösung von der klaren Benzollösung abgelassen in Wasser (4fache); dieses wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol abdestillirt; ebenso das der ersten Benzollösung. Der Rückstand der Benzollösung war ein schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches 2 Körper enthielt, die sich dadurch trennen lassen, dass man nach vollständiger Verjagung des Benzols den öligen Rückstand mit Aether (wenig) und Alkohol versetzt und 12—24 Stunden stehen lässt; dadurch scheidet sich der in dem Oele gelöst gewesene Körper als fein krystallinische Masse (meist röthlich gefärbt) ab: Derselbe wurde aus viel heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, wobei er sich in weissen, kleinen concentrisch gruppirten Nadelchen ausschied, die bei 146° schmelzen, aber schon bei 140° erweisen. Der Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig (heiss) leichter, in Benzol ziemlich leicht löslich und ist ein

Dinitrodibenzylbenzol, $(C_6H_4(NO_2)CH_2)_2C_6H_4$,
entstanden nach der Gleichung:



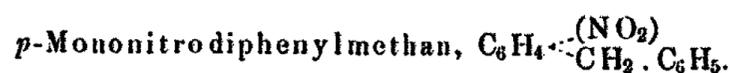
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
C	68.85	68.83	68.96	} C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄
H	4.74	4.90	4.59	
N	—	—	—	

Ich versuchte auch die Oxydation und Reduktion dieses Körpers, allein ich hatte zu wenig Material um dieselben analysiren zu können:

Es sind Körper, die ebenfalls in allem sehr schwer löslich sind; etwas in heissem Eisessig und Benzol. Das Oxydationsprodukt krystallisirt in sehr kleinen weissen Nadelchen, die sich sehr rasch ziegelgelb färben.

Das Reduktionsprodukt löst sich nur in heissem Eisessig und Benzol und sein salzsaures Salz krystallisirt in farblosen kleinen Nadelchen, die in Wasser fast unlöslich sind.



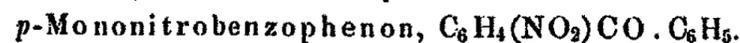
Das bei der Condensation (nach Trennung von obigem Dinitrodibenzylbenzol) in der Aetherlösung befindliche Oel wurde von Aether befreit und erstarrte in der Kälte nach einiger Zeit zu einer strahligen bräunlichen Masse. Diese Krystalle sind in Wasser (heissem) kaum löslich, leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol u. s. w., schwer löslich in kaltem Ligroin. (Mit Wasserdampf kaum flüchtig.) Aus letzterem Lösungsmittel wurden die Krystalle zur Reinigung umkrystallisirt (kalt) durch freiwillige Verdunstung, wobei sich der Körper in zolllangen farblosen Spiessen abschied, die bei 31° schmelzen. Aus Alkohol (ziemlich viel) erhält man ihn beim freiwilligen Verdunsten in prächtigen messbaren Prismen. Er erwies sich als



entstanden nach der Gleichung:



Bei der Oxydation dieses Körpers erhält man das



Man verfährt dabei am besten so, dass man den Kohlenwasserstoff in Eisessig löst und dazu die berechnete Menge Chromsäure zugeibt und am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt, bis sich beim Erkalten der neue Körper nicht mehr schmierig ölig, sondern in weissen, festen Blättchen ausscheidet. Mit verdünnter H₂SO₄ und K₂Cr₂O₇ geht die Oxydation in Folge des niederen Schmelzpunkts des Kohlenwasserstoffs sehr langsam unter höchst unangenehmem Stossen vor sich; auch muss man die Schwefelsäure ziemlich concentrirt (1:1) nehmen.

Die auf die obige Weise abgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Alkohol (absolut) um, wobei sie sich in kleinen weissen Blättchen abscheiden, wie aus der sauren Lösung. Dagegen krystallisirt das Keton aus verdünntem Sprit in kleinen weissen Nadelchen, die bei 138° schmelzen. Das Keton ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, ebenso in kaltem Wasser, heissem Alkohol leicht löslich, in heissem Wasser leichter, Ligroin wenig löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, in Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	I.	II.	Berechnet
C	68.70	68.53	68.72 pCt.
H	4.07	4.01	3.96 »

Monoamidodiphenylmethan, $C_6H_4(NH_2)CH_2C_6H_5$.

Wenn man das Mononitrodiphenylmethan am Rückflusskühler längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erhitzt, bis das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel des Kohlenwasserstoffes in Lösung gegangen (was ziemlich lange dauert, 8–10 Stunden), so scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Monoamidoverbindung in weissen Blättchen aus. Man filtrirt diese durch Glaswolle ab und versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge (von 1:3) und extrahirt mit Aether, oder treibt mit Wasserdampf über (schwer) und krystallisirt aus wenig kaltem Ligroin um, woraus sich die freie Amidoverbindung bei freiwilligem Verdunsten in weissen, blumenkohlartigen Krystallen abscheidet, die sich an der Luft sehr leicht gelb färben und verändern. Diese Krystalle schmelzen bei $34-35^{\circ}$. In Aetherlösung färben sich die Krystalle sehr leicht gelb und krystallisiren immer ölig. Man muss daher diesen Abdampf wiederholt mit wenig kaltem Ligroin ausziehen.

Salze der Amidoverbindung:

Das Zinndoppelsalz krystallisirt aus stark saurer Lösung in kleinen, weissen Blättchen;

aus heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung (Trübung) in spiessigen Blättchen.

Durch concentrirte Salzsäure wird dasselbe in feinen, farblosen Nadeln aus wässriger Lösung gefällt.

Das salzsaure Salz, in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt ebenfalls unter Zersetzung (Trübung) in langen, haarfeinen, farblosen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich schwer löslich sind.

p-Monooxydiphenylmethan (Benzylphenol),
 $C_6H_4OH \cdot CH_2C_6H_5$.

Diazotirt man die Amidoverbindung (das schwefelsaure Salz), indem man das Schwefelsäuresalz bildet und dazu (ohne Rücksicht auf dessen Schwerlöslichkeit) etwas Schwefelsäure (verdünnt) im Ueberschuss und allmählich die berechnete Menge KNO_3 giebt (in einer Kältemischung), so löst sich nach und nach fast vollständig das Sulfat und dann ist die Diazotirung beendet. Man lässt kurze Zeit stehen, erwärmt darauf ganz allmählich bis höchstens 60° , bis kein Stickstoff mehr entweicht, und lässt rasch erkalten, wobei sich die gebildete braun gefärbte und etwas harzige Oxyverbindung abscheidet. Man schüttelt die saure Lösung mit Aether aus, verdampft diesen und erhitzt nun die etwas schmierige Masse längere Zeit mit Zinn und Salzsäure, um die etwa unangegriffene Amidoverbindung in das Zinnsalz zu verwandeln.

Man kann dann schliesslich direkt aus dieser sauren Lösung die Oxyverbindung wiederholt mit kaltem Ligroin ausziehen oder mit Wasserdampf übertreiben, was allerdings schwer geht und wobei immer Spuren der (durch die Wasserdämpfe zersetzten Salze) Amidoverbindung mit übergehen, daher man das Uebergegangene nicht mit Aether — in dem beide Körper leicht löslich sind — sondern mit Ligroin ausschüttelt.

Durch freiwillige Verdunstung erhält man dann das Benzylphenol in prachtvollen, zolllangen, farblosen, schmalen Nadeln, die bei 81.5° schmelzen (gegenüber anderen Angaben bei 80° und $84-85^\circ$).

Die Analyse ergab die Zahlen:

	I.	Berechnet
C	84.39	84.78 pCt.
H	6.72	6.52 »

Der Körper ist offenbar identisch mit dem von Paternò (diese Berichte V, 288 und 435) aus Benzylchlorid und Phenol mit Zinkstaub dargestellten, und wäre somit die Parastellung auch für dieses nachgewiesen (diese Berichte XV, 153).

Ein Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das *p*-Mononitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht ein bei 175° schmelzender, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper, der aus diesem Lösungsmittel in prachtvollen, langen, feinen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln krystallisiert, die ganz auffallend nach Moschus riechen und vielleicht identisch sind mit Doer's (diese Berichte V, 795) Isodinitrodiphenylmethan.

Näheres über diesen Körper sowie über die Amidverbindung u. s. w. hoffe ich später mittheilen zu können.

Zum Schlusse möchte ich, um einer Collision auf meinem jetzigen Arbeitsgebiete vorzubeugen, die vorläufige Mittheilung machen, dass ich demnächst eine Arbeit über ein β -Lacton der Paranitrophenylmilchsäure, sowie über Bromwasserstoffadditionsprodukte der *p*-Nitrozimmtsäure und deren Derivate folgen lassen werde.

486. J. Lewkowitsch: Optisch aktive Glycerinsäure und optisch aktive Milchsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Am Schlusse der schon mehrfach erwähnten Mittheilung hatte ich anknüpfend an die bei der Spaltung der Paramandelsäure angewendeten Methoden eine Reihe von Vermuthungen ausgesprochen, deren Prüfung durch das Experiment mir oblag. Ich hatte zunächst gemeint, dass mit Hilfe der Pilzmethode, wenn ich mich so ausdrücken darf, sich vielleicht der van't Hoff'sche Satz: »Alle optisch aktiven Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome« werde sich auf seine Umkehrbarkeit prüfen lassen; weiter war ich dann durch eine Reihe von Analogieschlüssen zu der Behauptung geführt worden, dass sich sicherlich alle jenen künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen, deren eines optisch aktive Isomere bekannt ist, in zwei aktive Substanzen würden spalten lassen. Zur Prüfung dieser Sätze sollten Glycerinsäure und Aethylidenmilchsäure dienen. Beide Körper sind leicht zu beschaffen und gewährten den Vortheil, als Säuren auch einer Spaltung durch Cinchonin zugänglich sein zu können.

Glycerinsaures und milchsaures Ammon wurden ebenso, wie ich es bei der Paramandelsäure beschrieben habe, in einer Nährlösung mit *Penicillium glaucum* versetzt und während einiger Wochen einer gleichmässigen Temperatur überlassen. In beiden Fällen resultirte eine optisch aktive Lösung; diejenige, welche die Glycerinsäure enthielt, war links drehend, die Milchsäure enthaltende rechts drehend. Die viermalige Wiederholung derselben Versuche ergab ausnahmslos dasselbe Resultat, so dass über die Thatsache selbst kein Zweifel obwaltet. Vorläufig bin ich nicht in der Lage, viel mehr angeben zu können, ich habe aber bereits die Versuche in grösserem Maassstabe in Angriff genommen und will die aktiven Säuren isoliren und womöglich das spezifische Drehungsvermögen derselben bestimmen. — Gleichzeitig habe ich auch die Spaltung der beiden Säuren mittelst

Cinchonin versucht; es hat sich indessen bis jetzt noch nicht das gewünschte Resultat ergeben.

Der Versuch mit der Glycerinsäure spricht nicht gegen die oben angedeutete Erweiterung des van't Hoff'schen Satzes; es wird aber noch einer grösseren Zahl von ähnlichen Fällen bedürfen, ehe man eine Regel constatiren kann. Daher möchte ich mir die Ausdehnung der Versuche nach dieser, schon früher angedeuteten Richtung vorbehalten. Die nahen Beziehungen, in denen das α -Alanin zu der Aethylidenmilchsäure steht, dürften zunächst die Untersuchung dieses Körpers wünschenswerth machen.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne Herrn Prof. Landolt meinen herzlichsten und wärmsten Dank auszusprechen für seine ausserordentliche Freundlichkeit und sein lebenswürdiges Entgegenkommen, die es mir ermöglichen in seinem Institute und mit den Hilfsmitteln desselben diese Untersuchungen auch jetzt noch fortsetzen zu können, wo ich durch äussere Verhältnisse verhindert bin, denselben meine ganze Zeit zu widmen.

Erkner bei Berlin, im November 1883.

487. J. Lewkowitsch: Umwandlung der aktiven Mandelsäuren in inaktive.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ über Mandelsäure hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass sich die Linksmandelsäure durch Paramandelsäure hindurch werde in Rechtsmandelsäure überführen lassen und dabei kurz der theilweisen Umwandlung der ersten Säure in eine inaktive Erwähnung gethan. Eingehendere Versuche haben jene Annahme vollinhaltlich bestätigt. Je 3—4 g Linksmandelsäure wurden im zugeschmolzenen Rohre (bei Anwendung grösserer Mengen tritt fast unfehlbar eine Zertrümmerung des Rohres ein) ca. 30 Stunden auf 160° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck; der Inhalt derselben bildete eine stark gelb gefärbte, krystallinische Masse von intensivem Geruch nach Benzaldehyd. Durch Aufnahme mit Wasser wurde der grösste Theil des letzteren entfernt und die klare Lösung im Polarisationsrohre untersucht. Sie war vollkommen inaktiv. Nach einigen Tagen schieden sich aus derselben kleine Krystalle vom Habitus der Paramandelsäure aus; der Schmelzpunkt derselben lag bei

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1575.

117°. Den strikten Beweis dafür, dass Paramandelsäure und nicht eine andere inaktive Mandelsäure vorlag, ergab die Spaltung mit Cinchonin. Aus dem Cinchoninsalz der inaktiven Säure erhielt ich rechtsmandelsaures Cinchonin; die Rechtsmandelsäure wurde, wie früher angegeben, isolirt, ebenso aus der Lösung des linksmandelsauren Cinchonins die Linksmandelsäure und beide Säuren mittelst des Polaristrobometers identificirt.

Es war anzunehmen, dass Rechtsmandelsäure dasselbe Verhalten wie die linksdrehende Modifikation zeigen würde. Ich verfuhr mit 3 g Rechtsmandelsäure genau so wie oben und erhielt durch Aufnehmen des Röhreninhaltes mit Wasser eine Lösung, die sich vollkommen inaktiv gegen die Ebene des polarisirten Lichtes verhielt. In der sicheren Erwartung, dass auch hier Paramandelsäure entstanden sei, habe ich dieselbe nicht erst zu isoliren versucht, sondern sofort in das Cinchoninsalz übergeführt. Obwohl bis jetzt — trotz längeren Stehens — noch keine Krystallisation und somit Spaltung eingetreten ist, glaube ich doch aus verschiedenen Gründen annehmen zu dürfen, dass Paramandelsäure vorliegt. Uebrigens hat ein zu derselben Zeit in grösserem Mafsstabe mit Linksmandelsäure angestellter Versuch, der den Zweck hat, die Umwandlung quantitativ zu verfolgen, bis jetzt auch noch keine Krystalle ergeben.

Während die Ueberführung der Paramandelsäure in die beiden aktiven Isomeren sich durch die früher angegebene Hypothese leicht deuten liess, bietet die Erklärung der umgekehrten Erscheinung grosse Schwierigkeiten. Es liegt nahe, eine den Anschauungen der kinetischen Gastheorie entlehnte Vorstellung heranzuziehen; indessen scheinen mir derartige Versuche unfruchtbar und unnütz.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, einige Lücken auszufüllen, die in meiner letzten Mittheilung enthalten sind.

In diesem Jahrgang dieser Berichte, S. 1574, habe ich nur angegeben, dass die Mutterlauge der bei 117—118° schmelzenden Krystalle eine starke Linksdrehung zeigte. Die jetzt daraus gewonnenen Krystalle ergaben einen Gehalt von 89 pCt. Linksmandelsäure.

Es war mir ferner früher nicht gelungen, den die Spaltung der Paramandelsäure hervorrufenden Schizomyceten in einer Lösung derselben rein zu cultiviren, da in Folge des nicht ganz reinen Aussaatmaterials Hefepilze aufgetreten waren. Weil mir damals gerade Mandelsäure fehlte, hatte ich dafür Versuche mit Traubensäure substituirt und daraus den Schluss gezogen, dass Paramandelsäure durch jenen Schizomyceten so gespalten werde, dass Linksmandelsäure übrig bleibt. Dieser Schluss hatte eine allerdings hohe Wahrscheinlichkeit, immerhin aber keine Gewissheit. Letztere habe ich nun durch das

direkte Experiment hergestellt. In einer für Spaltpilze geeigneten, sehr schwach alkalischen Nährlösung, die als organische Substanz Paramandelsäure enthielt, wurde der durch mehrere Umzüchtungen rein gewonnene Pilz ausgesät. Nach einigen Wochen hatte das Wachstum sein Ende erreicht, und die Lösung hatte sich geklärt. Die eingehendste mikroskopische Untersuchung ergab, dass einzig und allein die Formen des Spaltpilzes vorhanden waren. Im Polarisationsrohre zeigte die klare Lösung Linksdrehung. Es war also der rechtsdrehende Theil der Paramandelsäure assimiliert worden, während der linksdrehende übrig geblieben war.

488. W. Spring: Ueber die vollkommene Elasticität der chemisch bestimmbar fest Körper. Eine neue Verwandtschaft der festen zu den flüssigen und gasförmigen Körpern.

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe zu bestimmen versucht ob man das spezifische Volumen eines chemisch bestimmbar fest Körper durch den Druck bleibend verringern kann.

Um die Grenzen einer gewöhnlichen Abhandlung nicht zu überschreiten, werde ich mich begnügen hier nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate mitzuthellen. Die Beschreibung der Versuche sowie die Literaturangaben wird man in meiner ausführlichen Arbeit in den Bulletins de l'Académie de Belgique [3], B. VI, No. 10, finden. Doch will ich hier angeben dass die Abhandlungen über das spezifische Gewicht von Brongniart, Schaffgotsch, G. Rose, Rammelsberg, C. S. C. Deville, Cossa, Carere, Fairbairn, Hopkins, F. Reich, O'Neill, A. Riche, F. Ceutner, J. Miller, Tresca, Fr. Kick, Broch, Fl. S. C. Deville, Stas und O. Pettersson berücksichtigt worden sind.

Bekanntlich findet man im Allgemeinen, dass das spezifische Gewicht eines Metalles verschieden ist, jenachdem es sich auf ein gegossenes oder ein gehämmertes Stück bezieht. Stammen die Differenzen aus einer wirklichen Verdichtung des Metallstückes durch den während des Hämmerns ausgeübten Druck oder vielleicht nur aus einem Verschwinden kleiner Bläschen, die sich während des Festwerdens des Metalles nach dem Guss gebildet haben? So lautet eigentlich die zu lösende Frage.

Es ist schon vielfach festgestellt worden, dass Metalle, die wie das Platin, das Gold, das Silber oder das Kupfer die Eigenschaft besitzen Gase zu verschlingen, wenn sie sich im geschmolzenen Zustande befinden und dieselben wieder beim Festwerden nur theilweise von

sich abgeben, auch diejenigen sind, die beim Hochschlagen die grösste scheinbare Verdichtung aufweisen. Dabei habe ich verschiedene Metalle, die mehr oder weniger mit der erwähnten Eigenschaft begabt sind, sowie chemisch reine Salze, die diese Eigenschaft nicht aufweisen, einem Druck von etwa 20000 Atmosphären ausgesetzt. Jeder Körper, dessen spezifisches Gewicht zuvor bestimmt war, wurde drei Wochen lang in einem geschlossenen Cylinder in der Weise comprimirt, dass ein Ausweichen des Materials unmöglich war. Alsdann wurde sein spezifisches Gewicht wieder bestimmt und endlich wieder während einiger Tage dem Druck ausgesetzt, wonach sein spezifisches Gewicht wiederum bestimmt wurde.

Es scheint einleuchtend, dass wenn wirklich der Druck eine bleibende Verdichtung des Stoffes hervorbringen kann, alle auf erwähnte Weise comprimirt Körper ein höheres spezifisches Gewicht aufweisen müssen; ist dies nicht der Fall, so muss das spezifische Gewicht sich um so constanter zeigen, als es sich auf einen Körper, der nach seiner Entstehungsart wenige oder vielleicht gar keine Höhlungen einschliessen kann, bezieht.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Specifiche Gewichte.		
	Vor der Pressung	Nach der ersten Pressung	Nach der zweiten Pressung
1. Blei	11.350 bei 14.0°	11.501 bei 14.0°	11.492 bei 16.0°
2. Zinn	7.286 » 10.0°	7.292 » 10.25°	7.296 » 11.0°
3. Wismuth	9.804 » 13.5°	9.856 » 15.0°	9.863 » 15.0°
4. Antimon	6.675 » 15.5°	6.733 » 15.0°	6.740 » 16.0°
5. Cadmium	8.642 » 17.0°	8.667 » 17.0°	8.667 » 16.0°
6. Zink	7.142 » 16.0°	7.153 » 16.0°	7.150 » 16.0°
7. Kaliumchlorid	1.980 » 22.0°	2.071 » 22.0°	2.068 » 21.0°
8. Kaliumbromid	2.505 » 18.0°	2.704 » 18.0°	2.700 » 18.0°
9. Kaliumjodid	3.012 » 20.0°	3.110 » 22.0°	3.112 » 20.0°
10. Kaliumsulfat	2.653 » 21.0°	2.651 » 22.0°	2.656 » 22.0°
11. Ammoniumsulfat	1.773 » 20.0°	1.750 » 22.0°	1.760 » 22.0°
12. Ammoniumalaun	1.641 » 18.0°	1.629 » 16.5°	1.634 » 18.0°
13. Kaliumalaun	1.758 » 21°	1.756 » 16.5°	1.750 » 16.5°
14. Cäsiumalaun	1.988 » 18°	2.000 » 20.0°	2.005 » 20°
15. Chromalaun	1.828 » 20°	1.823 » 16.5°	—
16. Thalliumalaun	2.320 » 22°	2.314 » 16.5°	2.314 » 18.0°

Wie leicht zu ersehen, haben mehrere Körper nach dem ersten Druck eine kleine bleibende Verdichtung erlitten, aber als diese erreicht war, haben sie ihr spezifisches Volumen festgehalten. Bei allen angegebenen Körpern hat die Dichte ein Maximum erreicht. Die geringe bleibende Verdichtung hat aber keineswegs, mit Ausnahme der Kaliumhaloïdsalze, die zur Beseitigung aller Feuchtigkeit zuvor geschmolzen wurden und also etwas glasig waren, ihren Grund in einer Contraction des Stoffes, aber wohl in einem Ausfüllen der vorhandenen Höhlungen oder Ritzen. Kurz, die Erscheinung ist keine wesentliche, sondern nur einem Nebenumstande zuzuschreiben.

Doch soll man nicht etwa meinen, die genannten Körper hätten sich unter dem Drucke als überhaupt unpressbar erwiesen. Es war im Gegentheil leicht zu sehen, wie während der ganzen Dauer des Druckes ihr Volumen mehr oder weniger zusammenging, aber sobald der Druck aufhörte, nahmen die Körper wieder vollständig ihren ursprünglichen Raum ein. Diese festen Körper haben sich also unter dem Druck gleich den flüssigen oder den gasförmigen erwiesen, indem sie in ihren ersten Zustand zurückgingen, sobald es ihnen möglich war. Bekanntlich hat man die bleibende Unverdichtbarkeit der Flüssigkeiten und Gase aus der leichten Beweglichkeit ihrer Moleküle hergeleitet; bei den festen Körpern hat man sich aber meist die Sache anders vorgestellt, und wegen der gegenseitigen Festigkeit ihrer Moleküle hat man sie in Bezug auf die Verdichtung durch den Druck durchaus von den flüssigen Körpern als verschieden gehalten. Die Resultate, die ich angegeben habe, zeigen aber, dass dem nicht so ist. Die Dichte der festen Körper kann wie die der flüssigen nur dann bleibend eine andere werden, wenn die Temperatur eine passende Aenderung erleidet.

Diese neue Verwandtschaft der festen und flüssigen Körper ist neben die seit längerer Zeit schon von Tresca entdeckten, betreffend das Ausfliessen der Metalle unter dem Druck, sowie neben die von mir vor Kurzem angegebene, betreffend die Schweissbarkeit der festen Körper durch den Druck, zu stellen.

Die angegebene, bleibende Unverdichtbarkeit ist jedoch nicht unbeschränkt auf alle festen Körper überzuführen. In einer früheren Abhandlung über die Wirkung des Druckes¹⁾ auf feste Körper habe ich schon gezeigt, dass plastischer Schwefel, sowie frisch bereiteter, prismatischer Schwefel durch den Druck allein in specifisch schwereren oktaëdrischen übergehen, dass das gelbe, amorphe Quecksilberjodid sich leicht in das krystallinische und schwerere rothe Jodid umwan-

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique [2] Bd. XLIX, p. 323, 1880; und diese Berichte XV, 595 und XVI, 324.

delt, und endlich, dass das amorphe Arsen auch in das schwerere, krystallinische durch den Druck übergeführt werden kann.

Es wird also der Thatsache mehr angemessen sein, das allgemeine Resultat so anzugeben, dass der Druck nur dann keine bleibende Verdichtung bei den festen Körpern hervorbringt, wenn dieselben keinen specifisch schwereren, allotropischen Zustand aufweisen können.

Aus diesem Satze sind verschiedene Folgerungen zu ziehen.

Zumal ist es festgestellt, dass der allotropische Zustand eines festen Körpers (nicht eines gasförmigen) bei einer angegebenen Temperatur durch eine bleibende Dichte charakterisirt ist. Der Schluss, den ich aus meinen früheren Versuchen gezogen hatte, d. h. dass ein fester Körper bei einer gehörigen Temperatur den Zustand annimmt, der seinem Volumen entspricht, bekommt jetzt eine bestimmte Bedeutung. Dieselbe führt ihrerseits zur Aufweisung einer Verwandtschaft zwischen den allotropischen Zuständen der festen Körper und den verschiedenen Aggregatzuständen der Materie, oder auch anders ausgesprochen, zu einer Vergleichung der Aggregatzustände und den allotropischen. In dieser Hinsicht wäre zum Beispiel das Eis nur ein allotropischer Zustand des Wassers: es schmilzt bekanntlich, wenn es bei einer Temperatur, die wenig unter 0° liegt, dem Drucke unterworfen wird, gerade wie der plastische Schwefel sich in oktaëdrischen umwandelt. Der Wasserdampf wäre auch nur ein allotropischer Zustand des Wassers, denn durch den Druck allein wird er schon zu Wasser verdichtet. Ja noch mehr: Geht ein Körper von einem allotropischen Zustande durch die Wirkung der Wärme in einem geschlossenen Gefässe in einen anderen über, so beobachtet man auch, gerade wie bei der Verflüchtigung einer Flüssigkeit in einem begrenzten Raume, das Eintreten einer Grenze in der Umwandlung. Der Versuch lehrt ja, dass der rothe Phosphor bei einer Temperatur von über 260° sich nie gänzlich in gewöhnlichen Phosphor umwandelt, wenn mehr als 2.85 g Phosphor auf 1 L des Gefässes kommen; der vom weissen Phosphordampf ausgeübte Druck bringt dann ein Zurückgehen der Umwandlung hervor. Die Vergleichung der Aggregatzustände mit dem allotropischen wird es vielleicht gestatten, die verschiedenen Formen der Materie auf eine einzige Ursache möglicher Weise, wie schon oft angedeutet wurde, auf die Polymerisation im ausgebreitetsten Sinne des Wortes zurückzuführen.

Die Lehre der Unverdichtbarkeit der Materie wird uns ferner einen richtigen Aufschluss geben über die Vertheilung derselben bei der Herstellung verschiedener Gegenstände. Mancher zum Beispiel stellt sich das Entstehen der Figuren beim Prägen einer Medaille oder einer

Münze so vor, als wäre das Metall wirklich in dem dünneren Theile der Medaille unter dem Stempel zusammengepresst, obwohl es sich hier nur um ein Abformen handelt, denn wäre dem nicht so, so müssten unbedingt die Zeichen einer Medaille oder Münze durch ein genügendes Anlassen verschwinden.

Auch beim Biegen einer metallischen Stange finden wir eine nützliche Anwendung dieser Lehre. Wird nämlich eine Stange gebogen, so erfährt der concave Theil eine Pressung und der convexe eine Ausdehnung, aber nach dem Freilassen der Stange muss der Stoff überall seine ursprüngliche Dichte wieder einnehmen, und wenn trotzdem eine bleibende Deformation der Stange stattfindet, so muss dieselbe unbedingt dem Herüberfließen einer gewissen Menge des Stoffes vom gepressten zum ausgedehnten Theil untergeordnet sein. Ist das Metall genügend weich, so wird dieses Fließen leicht von Statten gehen, im anderen Falle wird die Stange um so leichter brechen, als die Biegung plötzlicher stattfindet, denn alsdann wird der nöthigen Ueberführung der Materie keine Zeit gelassen.

Jene Betrachtungen gestatten eine bestimmte physikalische Bedeutung dem, was man unter dem Namen Elasticitätsgrenze versteht, zu geben. Wird im Innern eines festen Körpers durch irgend eine mechanische Kraft eine Ueberführung des Stoffes von einem Punkte zum anderen hervorgebracht, dann ist die Elasticitätsgrenze überschritten: der feste Körper wird nicht mehr im Stande sein, aus eigenem Antriebe in seinen ersten Zustand zurückzukehren, seine Deformation wird eine bleibende sein. Bei einer Pressung aber, die wie in meinen Versuchen so stattfindet, dass jedes innerliche Fließen des Stoffes unmöglich ist, wird die Elasticitätsgrenze nie überschreiten, mag der Druck auch bis auf 20,000 Atmosphären steigen. Der Körper wird wohl während der Pressung etwas verdichtet, aber nach Aufhebung derselben wird er sofort wieder sein erstes Volumen einnehmen. Man ist also berechtigt, zu sagen, dass unter diesen Bedingungen seine Elasticität eine vollkommene ist.

Kurz, die Elasticitätsgrenze eines festen Körpers ist nichts anderes als der kritische Moment, bei welchem der Stoff unter der Einwirkung der auf ihn gerichteten Kräfte anfängt zu fließen.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass es bekanntlich Körper giebt, die beim Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze nur wenig verunstaltet werden, die aber dann mit der grössten Leichtigkeit zerreißen oder zerbrechen. Es bleibt nun zu erinnern übrig, was wir bei der Lehre der Unverdichtbarkeit der Materie unter Zerbrechlichkeit verstehen sollen? Diese Frage ist leicht zu beantworten: Ein zer-

brechlicher Körper wird derjenige sein, der keine innerliche Verschiebung aushält, kurz, er wird ein Körper sein, dem die Eigenschaft des Fliessens unter Druck abgeht.

An das vorher Gesagte knüpfen sich mehrere Fragen an, mit deren Lösung ich jetzt beschäftigt bin, und ich hoffe, bald über diesen Gegenstand weiter referiren zu können.

499. Richard Möhlau: Synthese des Methylenblau.

[Vorläufige Mittheilung.]

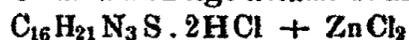
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessante Abhandlung des Hrn. Bernthsen über das Methylenblau veranlasst mich zu folgender Mittheilung.

Vor mehr als Jahresfrist ist mir durch Reduktion des Handelsproduktes ¹⁾ in verdünnter salzsaurer Lösung mittelst Zink, Eindampfen des farblosen Filtrates auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und Reinigen der beim Erkalten anschliessenden prismatischen Krystalle mittelst Alkohol die Isolirung eines Chlorzinkdoppelsalzes gelungen, dessen analytische Daten sich in keiner Weise einem Leukomethylenblau mit 4 Atomen Stickstoff anpassen lassen wollten.

Durch andere Arbeiten von der weiteren Untersuchung des Körpers abgelenkt, hat erst die wichtige Beobachtung des Hrn. Bernthsen, nach welcher das Methylenblau nur 3 Atome Stickstoff im Molekül enthält, meine Aufmerksamkeit wieder auf dies Chlorzinkdoppelsalz gerichtet.

Meinen früheren Notizen zu Folge kommt demselben die Formel zu:



	Berechnet	Gefunden
C	38.69	38.67 pCt.
H	4.64	4.82 "

und es liegt ihm mithin eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ von der Zusammensetzung des Methylenweiss zu Grunde.

Die bei Gelegenheit der Darstellung grösserer Mengen von Methylenblau nach dem Patent der Badischen Fabrik gemachte Beobachtung ²⁾, dass die Ablaufwässer nicht unerhebliche Quantitäten von Salmiak enthalten, legte die Folgerung nahe, es möchten beim Uebergang in

¹⁾ Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bin ich für die bereitwillige Ueberlassung dieses und anderer Farbstoffe zu Dank verpflichtet.

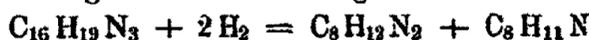
²⁾ Die Reduktion des Nitrosodimethylanilins wurde dabei mittelst Zinkstaub bewirkt.

Methylenblau zwei Moleküle Paramidodimethylanilin unter Verlust eines sich in Form von Ammoniak abspaltenden Atoms Stickstoff vereinigt werden. Alsdann aber war die Synthese dieses Körpers auch in anderer Weise ausführbar, beispielsweise wenn es gelang, das Nitrosodimethylanilin mit dem Dimethylanilin zu einer sauerstofffreien neuen Verbindung zu verknüpfen und in diese alsdann auf irgend welchem Wege den Schwefel einzuführen.

Diesem Gedankengange folgend, untersuchte ich daher die Einwirkung des salzsauren Nitrosodimethylanilins auf das Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure und war erfreut, das salzsaure Salz einer in Prismen krystallisirenden Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_3$ und vom Schmelzpunkt $215^{\circ} C.$ entstehen zu sehen, welches in verdünnter salzsaurer Lösung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und darauf folgender Oxydation mittelst Eisenchlorid unterworfen, in der That Methylenblau lieferte ¹⁾.

Es entging mir jedoch nicht, dass bei Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs, wenn die Reduktion durch Zinkstaub bewerkstelligt wurde, die nachträgliche Oxydation einen grünen Farbstoff entstehen liess, welcher sich bei genauerer Untersuchung mit dem Dimethylanilingrün des Hrn. Bindschedler als identisch erwiesen hat.

Die Base $C_{16}H_{19}N_3$ musste hiernach unter dem Einflusse reducirender Agentien gemäss der Gleichung



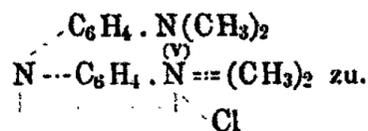
in Paramidodimethylanilin und Dimethylanilin zerfallen, ein Schluss, welcher durch das Experiment bestätigt worden ist.

Andererseits eröffnete sich die Perspektive, das durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Paramidodimethylanilin und Dimethylanilin sich bildende Dimethylanilingrün in Methylenblau umzuwandeln.

Das Dimethylanilingrün geht unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs zum Theil in Leukodimethylanilingrün, zum Theil schon in Methylenweiss über, und es gelingt thatsächlich durch alternirende Reduktion mittelst Schwefelwasserstoff und Oxydation durch Eisenchlorid das Dimethylanilingrün in Methylenweiss und Methylenblau zu verwandeln.

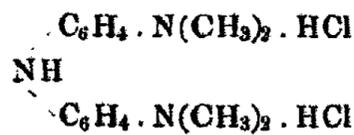
Theoretische Betrachtungen.

Nach Nietzki kommt dem Chlorhydrat der Dimethylanilingrünbase die Constitution $C_{16}H_{20}N_3Cl$ und die Strukturformel

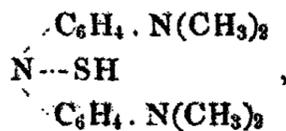


¹⁾ D.-R.-P.-A. Klasse XXII, No. 2722.

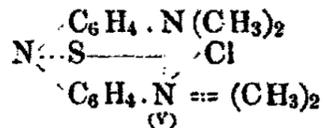
Dasselbe liefert bei der Reduktion mittelst Zinkstaub in salzsaurer Lösung das Chlorhydrat des Leukodimethylaniligrüns $C_{16}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$ oder dasjenige des Tetramethylparadiamidodiphenylamins,



Geschieht diese Reduktion durch Schwefelwasserstoff, so bildet sich Methylenweiss $C_{16}H_{21}N_3S$ oder Tetramethylparadiamidodiphenylhydrothioamin



welches mit Salzsäure und Chlorzink sich zu der Verbindung $C_{16}H_{21}N_3S \cdot 2HCl + ZnCl_2$ vereinigt. Oxydationsmittel verwandeln das Methylenweiss in saurer Lösung in das betreffende Salz des Farbkörpers. Dem Chlorhydrat des Methylenblau muss daher mit grösster Wahrscheinlichkeit die Constitution $C_{16}H_{20}N_3SCl$ und die Strukturformel



zuertheilt werden.

Mit dieser Auffassung befinden sich die von Hrn. Bernthsen mitgetheilten Reaktionen des Methylenweiss in völliger Uebereinstimmung.

Die oben angedeuteten Reaktionen, welche grösserer Ausdehnung fähig sind, hoffe ich nebst den analytischen Belegen der Gesellschaft demnächst in ausführlicherer Form unterbreiten zu können.

490. S. M. Losanitsch: Ueber Dibromdinitromethan, als Antwort den HHrn. Kachler und Spitzer. (Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die HHrn. Kachler und Spitzer erhielten beim Destilliren von α -Dibromcampher mit Salpetersäure ein Oel von stechendem Geruch, welches mit alkoholischer Kalilauge ein gelbes krystallinisches Salz $CBrK(NO_2)_2$ gab¹⁾. Aus diesem Kaliumsalze erhielten die HHrn. beim Behandeln mit Säuren das oben erwähnte Oel, welches, nach

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1311. — Monatsheft für Chemie 1883, 554.

ihrer Meinung wahrscheinlich Bromdinitromethan $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$ ist. Ihre Analysen zeigten in diesem Oel einen Bromgehalt von 58.04—53.48 pCt., die Formel verlangt aber 43.24 pCt. Brom; diese Differenz zwischen Analysen und Theorie soll von einer Beimengung von CBr_4 herführen. — Gleichzeitig haben die HHrn. die Meinung ausgesprochen, dass das von mir dargestellte Dibromdinitromethan wahrscheinlich Monobromdinitromethan ist, welches CBr_4 enthalten habe ¹⁾. Um diesen Zweifel über meine Angaben zu beseitigen, habe ich meine Arbeit wiederholt. Drei verschiedene Präparate von Dibromdinitromethan habe ich dargestellt nach der Vorschrift, welche ich angegeben habe; zuletzt wurde das Oel mit Calciumchlorid getrocknet. Die Analyse von diesen drei verschiedenen Präparaten gebe ich hier an:

	Theorie	Versuch			pCt.
		I	II	III	
C	4.55	4.56	—	—	
Br ₂ . . .	60.61	60.36	60.29	60.16	»
N ₂	10.61	10.50	10.52	—	»
O ₄	24.23	—	—	—	»
$\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$	100.00.				

Damit ist bewiesen, dass sich aus dem erwähnten Kaliumsalze beim Zersetzen mit Säuren Dibromdinitromethan bildet. Es ist also wahrscheinlich, dass die HHrn. dieselbe Verbindung erhalten haben, und dass der von ihnen gefundene niedrige Bromgehalt von einem beigemengten bromfreien Körper (z. B. Wasser) herrühren dürfte.

Chem. Laboratorium der Königl. Hochschule zu Belgrad.

491. A. Tschirch: Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes.

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

Die bisherigen Versuche, den Chlorophyllfarbstoff darzustellen, sind ohne Ausnahme als gescheitert zu betrachten. Die Experimentatoren gingen alle von der Ansicht aus, dass der Farbstoff relativ beständig sei und z. B. durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt werde. Eine genaue Verfolgung der Veränderungen, die das überaus charakteristische Spectrum lebender Blätter und alkoholischer Chlorophylllösungen bei Einwirkung von verschiedenen Reagentien erleidet, haben mir gezeigt, dass der Chlorophyllfarbstoff ein ausserordentlich leicht zersetzlicher Körper ist, der schon beim Behandeln

¹⁾ Diese Berichte XV, 471, XVI; 51.

der Blätter mit Alkohol behufs Herstellung einer Lösung verändert wird, wesschon in der Farbe selbst nicht die mindeste Veränderung zu constatiren ist. Daher mussten nothwendig die früher unter dem Namen »Chlorophyll« oder »krystallisirtes Chlorophyll« beschriebenen Substanzen, die theils durch Behandeln der Chlorophyll-extrakte mit concentrirter Salzsäure und Fällern der so erhaltenen blauen (Phyllocyanin-) Lösung mittelst Wasserüberschuss [Berzelius¹⁾, Harting²⁾, Pfaundler³⁾] oder Marmor [Mulder⁴⁾] — also sehr tiefe chemische Eingriffe — theils durch Aufnehmen des Chlorophylls aus der alkoholischen Lösung in Thierkohle und Waschen der letzteren mit Aether [Gautier⁵⁾, Rogalski⁶⁾] erhaltenen Körper mehr oder weniger entfernte Zersetzungsprodukte darstellen. Eine spektroskopische Prüfung derselben bestätigt dies. Es zeigt sich, dass das krystallisirte Chlorophyll des Gautier und Rogalski identisch ist mit dem Chlorophyllan Hoppe-Seyler's⁷⁾, einem, wie ich gezeigt habe⁸⁾, Oxydationsprodukte des Chlorophyllfarbstoffes und das reine Chlorophyll des Berzelius, Mulder und Pfaundler identisch ist mit der Phyllocyaninsäure Fremy's⁹⁾. Es sind dies zwei Körper, die zwar in ihren Absorptionsspektren vollständig übereinstimmen, die jedoch, wie schon ihr Verhalten zu den kaustischen Alkalien zeigt — nur die Phyllocyaninsäure, nicht das Chlorophyllan wird von denselben gelöst — sicher von einander verschieden sind¹⁰⁾.

Aber nicht nur gegen concentrirte Säuren ist der Chlorophyllfarbstoff so empfindlich, auch schon schwache Säuren, selbst Kohlen-

¹⁾ Untersuchungen des Blattgrüns (Chlorophylls). Ann. der Pharmacie Bd. XXVII, 298.

²⁾ Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und des unreinen Chlorophylls. Poggend. Ann. 96 (1855), 547.

³⁾ Notiz über das Chlorophyll. Ann. Chem. Pharm. 116, 43.

⁴⁾ Ueber das Chlorophyll. Journ. f. prakt. Chem. 33 (1844), 479.

⁵⁾ Sur la chlorophylle. Compt. rend. 89 (1879), 862.

⁶⁾ Analyse de chlorophylle. Compt. rend. 90 (1880), 881 und Rôle de la chlorophylle dans l'assimilation. Inauguraldissertation, Krakau.

⁷⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 347.

⁸⁾ Untersuchungen über das Chlorophyll. Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 1, 145.

⁹⁾ Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. Compt. rend. 61, 191. Ich bezeichne hier mit dem Namen »Phyllocyaninsäure« nur den durch Zersetzung des Phyllocyanins entstehenden Körper, der nicht mit dem identisch ist, die Fremy durch Behandeln des Chlorophylls mit Barythydrat, Magnesia, Thonerde und Zersetzen der gebildeten Salze durch Säuren erhielt.

¹⁰⁾ Das spektroskopische Verhalten dieser beiden Körper zeigt demnach, dass sich chemische Aenderungen an einen Körper vollziehen können, ohne dass dieselben sich spektroskopisch nachweisen lassen.

säure, zersetzen denselben schnell¹⁾. Es wird dabei immer Chlorophyllan gebildet. Da aber Pflanzensäuren stets in den Zellen vorhanden sind, so erklärt sich daraus die schnelle Zersetzung der Chlorophylltinkturen, die, wie sich spektroskopisch nachweisen lässt, schon beim Herstellen der Lösung anhebt, um mit der gänzlichen Ueberführung des Chlorophylls in Chlorophyllan, die sich durch ein Gelbwerden der Lösung bemerklich macht, abzuschliessen.

Alle Versuche daher, den Farbstoff aus der Chlorophylltinktur etwa durch Füllen mit concentrirten Salzlösungen, wie ich früher vorschlug²⁾, oder durch Abscheiden in Benzin³⁾, Schwefelkohlenstoff u. s. w. rein zu gewinnen oder wenigstens zu reinigen, sind, da der Farbstoff schon beim Extrahiren der Blätter jene Veränderungen durch die ihm im Blatte begleitenden Substanzen erleidet, vergeblich.

Desgleichen führen die Versuche, durch Verseifen der Chlorophyllextrakte zum reinen Farbstoff zu gelangen, nicht zum Ziele. Schon Chautard⁴⁾ hat die spektroskopischen Unterschiede, die diese alkalischen Chlorophylllösungen gegenüber der Chlorophylltinktur besitzen, hervorgehoben. Ich selbst habe die Einwirkung der Alkalien näher studirt und gefunden, dass man auf diesem Wege sicher Zersetzungsprodukte erhält, die sich schon durch ihr spektralanalytisches Verhalten als solche kennzeichnen⁵⁾. Hansen⁶⁾, der neuerdings dies Verfahren zur Darstellung des reinen Farbstoffes anwendet, kann daher keinen reinen Chlorophyllfarbstoff erhalten haben.

Nach dem Stande unserer Kenntnisse müssen wir den Körper als Reinchlorophyll betrachten, dessen Absorptionsspektrum mit dem der lebenden Blätter sowohl, was die Lage der einzelnen Bänder als deren Breite und Intensität betrifft, übereinstimmt. Einen solchen Körper habe ich durch Reduktion des Chlorophyllans, eines sowohl nach der Methode Hoppe-Seyler's, als der A. Meyer's⁷⁾ und der von mir angegebenen⁸⁾ unschwer krystallinisch aus dem Chlorophyll zu erhaltenden Körpers mittelst Zinkstaub im Wasserbade bekommen.

¹⁾ Vgl. auch Kraus, zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Stuttgart 1872. Sachsse, die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

²⁾ A. a. O. S. 181.

³⁾ Kraus, a. a. O. S. 87.

⁴⁾ Modifications du spectre de la chlorophylle sur l'influence des alkalis. Compt rend. 76, 570.

⁵⁾ Ich halte dieselben für Salze einer neuen Säure der Chlorophyllinsäure. Ber. d. deutsch. botan. Ges. I, Heft 3 und 4.

⁶⁾ Ueber die Farbstoffe des Chlorophyllkorns. Sitzungsber. d. Würzb. phys.-medic. Ges. 1883.

⁷⁾ Botan. Zeitung 1882, 533.

⁸⁾ A. a. O. S. 5 d. Separatabdr.

Die alkoholische Lösung dieses prachtvoll smaragdgrünen Körpers besitzt folgendes Absorptionsspektrum:

Band	I.	II.	III.	IV.	Endabsorption
Dünne Schicht $\lambda =$	68-63	62-59.5	58.8-55.7	54.0-52.5	50 bis Ende ¹⁾
Dicke Schicht $\lambda =$	68.5	-55.5		53.5-52	51 bis Ende

Das Absorptionsspektrum lebender Blätter zeigt folgende Bandlage:

Band	I.	II.	III.	IV.	Endabsorption
2 Blätter $\lambda =$	70-65	63-61	60-57	55-54	52 bis Ende ²⁾
3 Blätter $\lambda =$	70.5	-57		55-54	52 bis Ende

Abgesehen von der beim lebenden Blatte zu beobachtenden gleichsinnigen Verschiebung aller Streifen gegen Roth, die nach den Kundtschen Untersuchungen³⁾ auf den verschiebenden Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen ist, stimmen die Streifen beider Spektren in Breite und Intensität völlig überein. Die Intensitätsskala der Bänder ist, vom dunkelsten beginnend, bei beiden:

I, II, III, IV.

Besonders charakteristisch ist die relative Breite und Dunkelheit von III, die in den Chlorophylllösungen stets schmaler erscheint⁴⁾, sowie die auffallende Schmalheit und Helligkeit von IV⁵⁾: selbst bei ganz dicken Schichten, wenn Band I—III schon zu einem breiten Bande zusammengefloßen sind, ist Band IV in beiden Fällen noch matt und undeutlich.

In der Endabsorption besitzt das durch Reduktion aus Chlorophyllan dargestellte Reinchlorophyll keine erkennbaren Bänder, die Endabsorption weicht bei Verdünnen der Lösung oder Verringerung der Dicke der durchstrahlten Schicht allmählich gegen blau zurück. Der in dem lebenden Blatte zwischen b und F zu beobachtende Streifen gehört den begleitenden gelben Farbstoffen an.

Das auf diesem Wege dargestellte Reinchlorophyll bildete schwarzgrüne Tropfen, die bisher zum Krystallisiren nicht zu bringen waren, es löst sich in Alkohol, Aether, Benzin mit grösster Leichtig-

¹⁾ Die Angaben sind nach der Angström'schen Skala in hunderttausendstel Millimeter Wellenlängen gemacht. $D = 58.9$.

²⁾ Das hier verwendete Sonnenlicht war durch ein grosses Doublet stark concentrirt, die dunklen Wärmestrahlen wurden durch 3 Alaunzellen weggenommen.

³⁾ Poggend. Ann. 1874 (Jubelband), 615.

⁴⁾ Vergleiche die Darstellung des Chlorophyllspektrums bei Pringsheim (Ueber die Absorptionsspektren der Chlorophyllfarbstoffe. Berlin. Akadem. Monatsberichte 1874, October), der der letzte war, welcher eine genaue Beschreibung des Spektrums lieferte.

⁵⁾ Bei den Lösungen ist Band IV relativ dunkel; vergl. Kraus a. a. O. Taf. I. Hagenbach, Poggend. Ann. (1870), 141, Taf. II.

keit, leicht in fetten und ätherischen Oelen, schwer in geschmolzenem Paraffin, nicht in Wasser, geht durch verdünnte Säuren in gelbes Chlorophyllan, durch concentrirte Salzsäure in blaues Phyllocyanin über und spaltet sich durch Kalilauge in einen leicht in Wasser zu einer smaragdgrünen, stark fluorescirenden, äusserlich ganz den Chlorophylllösungen gleichenden Flüssigkeit löslichen Körper und einen aus der wässrigen Lösung in Aether übergehenden gelben Körper.

Seine alkoholische Lösung ist viel lichtbeständiger als Chlorophylltinktur.

Ich halte es für identisch mit dem Chlorophyll der lebenden Blätter und behalte mir sein weiteres Stadium vor.

In Folgendem gebe ich noch einen Beitrag zur Synonymik einiger Körper der Chlorophyllgruppe. Die Begründung der Synonymik werde ich in einer demnächst erscheinenden grösseren Abhandlung geben, in der ich nach Wiederholung aller bisher angestellten Untersuchungen an der Hand eigener Versuche die gesammte Chlorophyllliteratur kritisch gesichtet habe.

Chlorophyll (Pelletier und der Autoren) = Rohchlorophyll (Wiesner).

Kyanophyll + Xantophyll (G. Kraus).

Kyanophyll (G. Kraus) = Chlorophyll (Wiesner).

Blue Chlorophyll (Sorby).

Chlorophyllan (Hoppe-Seyler) = modificirtes Chlorophyll (Stokes).

Säurechlorophyll der Autoren.

Acidoxanthin (C. Kraus).

Filhol's Niederschlag (durch Zusatz von organischen Säuren zu Chlorophylltinktur).

Krystallisirtes Chlorophyll (Gautier und Rogalski).

Reines Chlorophyll (Jodin).

Gelbes Chlorophyll (Sorby).

α -Hypochlorin (Hypochlorin Pringsheim's).

(?) Chlorophyllkrystalle Borodin's.

Farbstoff, welcher die winterliche Verfärbung einiger immergrüner Gewächse bedingt (Haberlandt, G. Kraus, Askenasy).

Farbstoff, welcher die Missfärbung stark saurer Blätter beim Verdunkeln bedingt (Frank).

Phylloxanthin (Fremy (?), Tschirch) = Xantophyll (Berzelius) ex part.

(?) Chlorophyllsäure (Liebermann).

Xanthin (C. Kraus).

Phylloxanthin (Weiss) = phylloxyaninsäures Alkali (Tschirch).
Etiolin Fremy's.

Phylloxyaninsäure (Fremy ex part.) = reines Chlorophyll (Berzelius, Mulder, Pfaundler, Harting).

Der aus Phylloxyaninlösung durch Wasser niedergeschlagene Körper (Tschirch).

(?) Chlorophyllsäure (Hoppe-Seyler).

Chlorophyllinsäures Kali (Tschirch) = Chlorinkali (C. Kraus).
Sachse's Niederschlag, durch Kalium (Na) in Kyanophylllösung entstehend.

α -Xanthophyll¹⁾ = Xanthophyll (G. Kraus).

β -Xanthophyll = Xanthophyll (Pringsheim). Gelber Farbstoff der herbstlich gefärbten Blätter (vielleicht identisch mit α).

γ -Xanthophyll = durch Kalilauge aus Kyanophyll abgespaltener, in Aether löslicher gelber Farbstoff.

Xanthin (Dippel).

Xanthin (C. Kraus) ex part.

δ -Xanthophyll = Fremy's durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus Kyanophyll abgespaltenes Phylloxanthin.

ϵ -Xanthophyll = der in der Sachse'schen Reaktion (Behandeln der Kyanophylllösung mit Natrium) in Benzin gelöst bleibende gelbe Farbstoff (vielleicht identisch mit γ).

Xanthophyll (G. Kraus) = Etiolin (G. Kraus).

Xanthophyll (Sorby) ex part.

Erythrophyll (Bougarel) (?) = Chrysophyll (Hartsen).

Borodin's gelbe Krystalle.

ϵ -Xanthophyll (Tschirch).

Anthoxanthin (Marquardt) = Anthoxanthin (Pringsheim).

Xanthin und Xanthin (Fremy und Cloëz).

Gelbe Blumenfarbstoffe.

Berlin, Pflanzenphysiologisches Institut der landwirtschaftlichen Hochschule.

¹⁾ Die Xanthophylle sind unter einander vielleicht identisch, bis zur definitiven Feststellung unterscheide ich sie einstweilen durch die griechischen Buchstaben.



402. Ad. Claus und E. A. Merck: Ueber die blausauren Salze organischer Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einfachen cyanwasserstoffsaurer Salze organischer Basen sind bis jetzt noch nicht bekannt. Nur Platincyanürdoppelsalze finden sich für die verschiedenen Basen beschrieben, und in neuerer Zeit ist noch eine Anzahl ferrocyanwasserstoffsaurer Salze¹⁾ organischer Basen hinzugekommen.

Wir haben daher eine Reihe von Untersuchungen über die Darstellbarkeit der einfachen blausauren Salze organischer Basen angestellt. Und zwar haben wir zu diesem Zweck drei verschiedene Wege eingeschlagen: 1. Direkte Vereinigung von Blausäure mit den Basen; 2. Umsetzung von Quecksilbercyanid mit den jodwasserstoffsaurer Salzen, und 3. Umsetzung von Cyanbaryum mit den schwefelsaurer Salzen der organischen Basen: Nur der letztere Weg hat zu guten Resultaten geführt!

1. Die in Wasser unlöslichen, organischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin, Strychnin lösen sich in verdünnter, wässriger Cyanwasserstoffsäure leicht auf. Ist ein Ueberschuss der Säure vorhanden, so scheiden sich beim Stehen schon nach einigen Tagen schwarze Flocken ab. Bei genau äquivalenten Mengen der Säure und Base, oder wenn sich noch überschüssige Base ungelöst in der Flüssigkeit befindet, tritt dagegen selbst bei längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur keine derartige Zersetzung ein. Diese cyanwasserstoffsaurer Salze sind jedoch nicht in trockenem Zustande zu erhalten: sondern beim Eindampfen der Lösungen verflüchtigt sich die Cyanwasserstoffsäure und es bleiben die reinen Basen zurück, und ebensowenig kann durch freiwilliges Verdunstenlassen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium ein günstigeres Resultat erzielt werden. — Schüttelt man die Lösungen von Anilin u. s. w. in Cyanwasserstoffsäure mit Aether, trennt die Flüssigkeiten und lässt die ätherischen Lösungen verdunsten, so hinterbleibt reines Anilin u. s. w., während die wässrigen Lösungen nur noch Cyanwasserstoffsäure enthalten. Obgleich also, wie sich hiernach ergibt, von Aether den blausauren Lösungen die Basen vollständig wieder entzogen werden, so muss dennoch angenommen werden, dass in allen Fällen die Säure mit der Base eine wirkliche Verbindung zu einem Salz eingegangen ist, und dass nicht etwa letztere nur mechanisch in ersterer gelöst sei; denn die Lösungen liefern auf Zusatz von Quecksilbercyanid Doppelsalze,

¹⁾ Barth, diese Berichte VIII, 1484. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 180, 194.

von denen besonders die Verbindung von Quecksilbercyanid mit cyanwasserstoffsäurem Anilin näher untersucht wurde. Dasselbe bildet, aus Aether krystallisiert, beinahe rein weisse, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, beim Liegen an der Luft aber bald Zersetzung erleiden, indem sich Cyanwasserstoffsäure verflüchtigt und Cyanquecksilber und reines Anilin zurückbleiben.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 88° C. (uncorrigirt).

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5NH_2HCN + Hg(CN)_2$, für welche sich 53.76 pCt. Quecksilber berechnen.

0.5244 g Substanz gaben 0.3265 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2814 g Quecksilber oder 53.66 pCt. Quecksilber.

Uebrigens haben wir dasselbe Doppelsalz auch aus Lösungen von cyanwasserstoffsäurem Anilin¹⁾ dargestellt, welche durch doppelte Umsetzung aus Anilinsulfat und Cyanbaryum gewonnen waren. Man erhält es so leicht aus der wässrigen Lösung direkt rein in glänzenden, nadelförmigen Krystallen.

Die quaternären Ammoniumbasen bilden mit verdünnter, wässriger Cyanwasserstoffsäure direkt Salze und diese können auch aus diesen Lösungen in fester Form rein erhalten werden.

Doch werden auf diesem Wege keine guten Ausbeuten erzielt, da besonders die quaternären Alkaloidderivate schon beim Stehen unter der Luftpumpe anfangen sich zu zersetzen und deshalb wurde die Darstellung auch dieser cyanwasserstoffsäuren Salze auf dem Wege der doppelten Umsetzung versucht.

2. Bei dem Versuch, das Cynntetramethylammonium aus Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid durch doppelte Umsetzung zu gewinnen, erhält man Doppelsalze: und zwar zunächst, wie sich nicht verkennen lässt, ein Gemisch von zweien: nämlich ein leichter lösliches, weisses, und ein fast nur im kochenden Wasser lösliches, gelbes Salz.

Die Gewinnung des weissen Salzes in reinem Zustande ist schwer, da sich immer wieder, besonders wenn die Lösung einige Tage steht, gelbes Salz neu bildet, so dass das reine weisse Salz nur durch rasches Abfiltriren der sich zuerst aus der eben erkaltenden Lösung abscheidenden Krystallisation gewonnen werden kann. Aus der Mutterlauge krystallisiert dann gelbes Salz und dieses scheidet aus seiner Lösung in kochendem Wasser auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure sofort rothes Quecksilberjodid aus, während das frisch bereitete weisse Salz

¹⁾ Auch das so dargestellte Salz konnte selbstverständlich nicht in fester Form isolirt werden.

diese Reaktion direkt nicht zeigt. Aber nach scharfem Trocknen, oder nach mehrtägigem Stehen, wie auch nach längerem Kochen der wässrigen Lösung ist dasselbe in die gelbe Verbindung übergegangen und zeigt nun auch die Jodquecksilberreaktion. Chlorwasserstoffsäure dagegen bewirkt keine Fällung und ebenso wenig erzeugt Kochen mit Kalilauge einen Niederschlag; Schwefelwasserstoff fällt alles Quecksilber als Quecksilbersulfid.

Die Analysen haben ergeben, dass beide Salze dieselbe quantitative Zusammensetzung haben und durch Zusammentritt gleicher Moleküle Tetramethylammoniumjodid und Cyanquecksilber entstanden sind. Ihre Verschiedenheit kann also nur durch die verschiedene Anordnung der Bestandtheile im Molekül bedingt sein.

Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass das weisse Salz nach längerem Erhitzen auf 200° C. vollständig in das gelbe übergeführt wird. Schliesst man die berechneten Mengen von Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid mit Wasser in eine Röhre ein und erhitzt zwei Stunden lang auf 200° C., so entsteht nur das gelbe Salz in schön ausgebildeten Krystallen.

Die Salze enthalten kein Krystallwasser.

Das weisse Salz entspricht offenbar der Struktur $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$, es enthält also noch alles Quecksilber an Cyan gebunden und scheidet deshalb auch auf Zusatz von Salpetersäure nicht Jodquecksilber ab; bei dem Uebergang des weissen Salzes in das gelbe aber findet Umlagerung des Jodatoms mit einem Cyanrest statt und dem gelben Salz kommt also die Struktur $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot \text{CN}$ zu. Und damit stimmt nun auch auf das trefflichste die Thatsache überein, dass aus diesem Salz auf Zusatz von Salpetersäure sofort die Hälfte des Quecksilbergehaltes als Jodid ausfällt.

1. Gelbes Salz.

0.5235 g Substanz gaben 0.266 g HgS oder 0.2293 g Quecksilber, entsprechend 43.8 pCt. Quecksilber.

0.5809 g Substanz gaben 0.2879 g HgJ₂, entsprechend 49.6 pCt. HgJ₂, also 21.8 pCt. Quecksilber als HgJ₂.

0.3926 g Substanz gaben 0.21625 g Kohlensäure oder 0.058977 g Kohlenstoff, entsprechend 15.4 pCt. Kohlenstoff.

2. Weisses Blech.

0.5123 g Substanz gaben 0.2595 g HgS oder 0.2237 g Quecksilber, entsprechend 43.7 pCt. Quecksilber.

0.42125 g Substanz gaben 0.2363 g Kohlensäure, entsprechend 15.5 pCt. Kohlenstoff.

Berechnet		Gefunden.
für $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot (\text{CN})_2$		Golbes Salz
C	15.8	15.4 pCt.
Hg	44.0	43.8 »
HgJ ₂	50.1	49.6 »
		Weisses Salz
C	15.8	15.5 pCt.
Hg	44.0	43.7 »

Entsprechende Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Jodkalium und Jodammonium sind schon lange bekannt (Ann. Chem. Pharm. 29, 325) und ebenso ist für dieselben die Thatsache (l. c.) nachgewiesen, dass sie mit Säuren Jodquecksilber abscheiden; Geuther hat zuerst für diese Verbindungen die Annahme gemacht, dass in ihnen nicht mehr das Jod mit dem Alkalimetall verbunden sei, sondern dass ein Austausch des Jodatoms mit einem Cyanrest stattgefunden habe; er giebt der Kaliumverbindung nach der damaligen Schreibweise (Ann. Chem. Pharm. 106, 241) die Formel $\text{HgCy} \cdot \text{HgJ} \cdot \text{KCy}$. Wir haben nun versucht, ob es nicht gelinge, auch aus Jodkalium und Cyanquecksilber, analog den vorstehend beschriebenen Beobachtungen über die Tetramethylammoniumdoppelsalze, die beiden Doppelsalze $\text{KJ} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ und $\text{KCN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot \text{CN}$ zu erhalten, allein mit absolut negativem Erfolg, es entsteht immer gleich, man mag verfahren wie man will, das eine Salz, welches mit Säuren sofort Jodquecksilber abscheidet — der Umtausch des Jodatomes mit einer Cyangruppe des Quecksilbers, der für Jodtetramethylammonium erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen eintritt, erfolgt demnach für Jodkalium sofort und ist nicht zu vermeiden. Quecksilbercyanid geht mit Jodäthylechinin, Jodäthylcinchonidin und Jodäthylstrychnin in gleicher Weise, wie mit Jodtetramethylammonium, leicht Verbindungen ein; allein die Verhältnisse scheinen bei diesen Alkaloiden nicht so einfacher Natur zu sein, und daher konnten die Quecksilberdoppelsalze bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Durch Zusammengiessen der heissen gesättigten Lösung einer der genannten Alkaloidjodäthylverbindungen mit concentrirter Lösung von Cyanquecksilber erhält man weisse, krystallinische Abscheidungen, welche nur in viel kochendem Wasser löslich sind, etwas leichter von Alkohol gelöst werden. Kocht man diese wässrigen Lösungen einige Zeit, oder erhitzt man beide Componenten mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100°C ., so werden gelbge-

färbte, meist schmierige Substanzen abgeschieden, die in Wasser ganz unlöslich sind und nur von kochendem Alkohol aufgenommen werden, aus welchem sie sich nach dem Erkalten wieder als Schmierer abscheiden, die erst nach längerem Stehen anfangen krystallinisch zu erstarren.

Es scheint hier unzweifelhaft derselbe Vorgang, Umlagerung der Cyanidgruppe mit dem Jodatome, wie bei dem Doppelsalz des Jodtetramethylammoniums mit Quecksilbercyanid vorzuliegen: Durch concentrirte Salpetersäure wird aus den gelben Substanzen Quecksilberjodid ausgeschieden, aber sofort wieder gelöst; durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure dagegen werden aus beiden Salzen unter Bildung geringer Mengen von Cyanwasserstoffsäure gelbe bis braune Schmierer abgeschieden.

Wie aus den Quecksilberbestimmungen, die Hr. Merck in reichlicher Menge ausgeführt hat, hervorgeht, treten die Jodäthylverbindungen der genannten Alkaloide nicht leicht in dem Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül mit Cyanquecksilber zusammen, sondern es entstehen zuerst Verbindungen, in denen zwei Moleküle der Jodide mit einem Molekül Cyanquecksilber vereinigt sind, und erst nach und nach gehen diese Verbindungen, entweder unter Aufnahme von Cyanquecksilber, oder unter Ausscheidung des Jodids in Doppelsalze von der Formel $\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ über. Wir haben bis jetzt, ehe diese Erfahrung gemacht war, immer so gearbeitet, dass Jodidlösung und Cyanquecksilberlösung in solchem Verhältniss gemischt wurde, dass gleiche Moleküle in der Mischung enthalten waren, und die Analysen der so aus Chinin-, Strychnin- und Cinchonidinäthyljodid erhaltenen Doppelverbindungen ergaben Quecksilbermengen, die von 16—28 pCt. Quecksilber schwankten, Grenzzahlen, welche den Formeln $(\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ einerseits und $\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ andererseits nahezu entsprechen.

3. Für die Darstellung der cyanwasserstoffsäuren Salze der quaternären Basen durch doppelte Umsetzung ihrer schwefelsauren Salze mit Cyanbaryum werden aus den quaternären Ammoniumjodiden zunächst die Ammoniumhydroxyde mit Silberoxyd dargestellt, diese mit Schwefelsäure neutralisirt, und diese neutralen Lösungen mit der berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die Ausbeute ist im Allgemeinen gut, besonders wenn man zu starkes Concentriren in der Wärme vermeidet; die erhaltenen Salze sind an der Luft leicht zerfliesslich und scheiden beim Hinzukommen von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, unter Bildung der entsprechenden Salze Cyanwasserstoffsäure aus.

Cyantetramethylammonium.¹⁾

Dampft man die nach der oben gegebenen Vorschrift aus Tetramethylammoniumjodid und Cyanbaryum erhaltene Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab, so scheiden sich in der Kälte blättrige, durchsichtige Krystalle aus, die an der Saugpumpe rasch abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Die abfiltrirte Mutterlauge kann dann wieder abgedampft werden und liefert von Neuem die gleichen Krystalle. Bei zu starker Concentration scheidet sich das Cyantetramethylammonium in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Die so erhaltene, meist etwas gelb gefärbte Masse wird in Alkohol, dem wenig Wasser zugesetzt ist, unter Erwärmen aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht. Man erhält so schön ausgebildete blättrige, wasserhelle Krystalle, die im Exsiccator, oder auch bei Anwendung von Wärme getrocknet werden. Sie müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sonst sehr rasch zerfliessen. Durch Säuren, auch durch Kohlensäure wird aus ihnen Cyanwasserstoffsäure abgeschieden. Von gewöhnlicher Kalilauge wird das Cyantetramethylammonium bei 100° C. überhaupt noch nicht angegriffen und erst nach längerem Erhitzen mit concentrirter Lauge auf dem Wasserbade ist ein Geruch nach Trimethylamin wahrzunehmen. Rascher geht die Zersetzung, ähnlich wie bei dem Tetramethylammoniumjodid, durch Schmelzen mit Kalihydrat bei 250–300° C. vor sich. Durch Einschliessen mit Wasser in Röhren und Erhitzen derselben auf höhere Temperatur konnte nur eine geringe Zersetzung bewirkt werden.

Die Krystalle des Tetramethylammoniumcyanids enthalten kein Wasser, sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.3425 g Substanz gaben 0.7509 g Kohlensäure, entsprechend 0.2048 g Kohlenstoff oder 59.8 pCt. Kohlenstoff und 0.368 g Wasser, entsprechend 0.04144 g Wasserstoff oder 12.1 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN}$		Gefunden
C	60	59.8 pCt.
H	12	12.1 »

Das Verhalten des Cyantetramethylammoniums beim Erhitzen fanden wir etwas abweichend von den Angaben Thompson's. Die

¹⁾ Diese Verbindung ist im letzten Heft dieser Berichte, pag. 2338, von C. M. Thompson beschrieben, jedoch nicht in reinem, zur Analyse geeignetem Zustand erhalten, und deshalb auch nicht analysirt worden. Ich möchte dazu bemerken, dass Hr. Merek in seiner bereits im vorigen März der hiesigen philosophischen Facultät eingereichten Dissertation die folgenden Angaben über diese Cyanverbindung niedergelegt hatte.

klaren Krystalle des Salzes werden bei etwa 150° C. undurchsichtig und blähen sich allmählich bedeutend auf; bei 215° C. tritt heftiges Decrepitiren ein, das aber bei gesteigerter Temperatur wieder aufhört. Bei fortwährend steigender Temperatur scheint die Masse zu schwinden, und ist bei 295° C. zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Erhält man die Temperatur längere Zeit auf 225—230° C., so kann man — so wie Thompson angiebt — die ganze Masse allmählich zum Verdunsten bringen, ohne dass sie schmilzt. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

Cyanquecksilbercyanotetramethylammonium.

Mischt man die concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber und Cyanotetramethylammonium, so schiessen nach kurzer Zeit grosse, säulenförmige, weisse Krystalle an, die der Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ entsprechen.

Wird eine Lösung derselben mit Quecksilberjodid einige Zeit gekocht, so löst sich letzteres auf und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich nun ein gelbes Salz ab, das dem oben beschriebenen Doppelsalze aus Jodtetramethylammonium und Cyanquecksilber entspricht; in Lösung hinterbleibt Cyanquecksilber.

Eine abgewogene Menge des Doppelsalzes wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure einige Zeit erwärmt und das Quecksilber mit HgS als Schwefelquecksilber gefällt.

0.5615 g Substanz gaben 0.36975 g HgS, entsprechend 56.7 pCt. Quecksilber.

Für die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$

	Berechnet	Gefunden
Hg	56.8	56.7 pCt.

Das Doppelsalz schmilzt bei 275° C. (uncorrigirt), ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Cyansilbercyanotetramethylammonium.¹⁾

In eine concentrirte Lösung von Cyanotetramethylammonium wird so lange frisch gefälltes Cyansilber eingetragen, als sich beim gelinden Erwärmen noch löst; nach Filtration des ungelösten Cyansilbers wird die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft und unter den Exsiccator gestellt, worin nach einiger Zeit wasserhelle, grosse, säulenförmige Krystalle anschliessen, die bei 208° C. (uncorrigirt) unter beginnender Zersetzung schmelzen. Aus einer Lösung derselben wird durch ver-

¹⁾ Auch diese Verbindung ist von C. M. Thompson (diese Berichte XVI, 2342) beschrieben.

dünnte Chlorwasserstoffsäure Cyansilber ausgefällt. Sie verhalten sich also ebenso wie Cyansilbercyankalium.

Die Silberbestimmung wurde durch Glühen einer abgewogenen Menge im Porzellantiegel vorgenommen, wobei reines Silber zurückblieb.

0.2435 g Substanz gaben 0.1127 g Silber, entsprechend 46.28 pCt. Silber.

Für die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{AgCN}$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	46.1	46.28 pCt.

Cobaltidecyantetramethylammonium.

Cobaltchlorürlösung wurde mit der äquivalenten Menge Cyankalium versetzt, der entstandene Niederschlag mit der Saugpumpe abfiltrirt und von dem ausgewaschenen Salz so lange in eine Lösung von Cyantetramethylammonium eingetragen, bis sich eine neue Portion beim Erwärmen nicht mehr löste. Nach dem Filtriren bildet die Lösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, deren Farbe beim Abdampfen unter Abscheidung brauner Flocken in's Grüne und später in's Gelbe übergeht. Die beinahe syrupdicke Lösung wird heiss filtrirt und scheidet nach dem Erkalten schmutzgrün bis gelb gefärbte, tafelförmige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren hellgelb gefärbt, bei grösseren Mengen etwas in's Röthliche schimmernd, rein erhalten werden.

Das Salz verhält sich ähnlich wie das Cobaltidecyankalium; aus der concentrirten Lösung wird durch starke Chlorwasserstoffsäure ein weisser Niederschlag von Cobaltidecyanwasserstoffsäure abgeschieden, der sich in Natronlauge wieder löst. Die Krystalle fangen im Exsiccator an zu verwittern und verlieren bei 110°C . alles Krystallwasser.

1 g lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 110°C . 0.2158 g, entsprechend 21.58 pCt. Wasser.

0.687 g lufttrockene Substanz verloren bei 110°C 0.150 g, entsprechend 21.8 pCt. Wasser.

Es entspricht dieses einem Gehalt von 13 Molekülen Krystallwasser, denn die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12} + 13\text{H}_2\text{O}$ verlangt 21.1 pCt. Wasser.

Eine abgewogene, bei 110°C . getrocknete Menge des reinen Salzes wurde im Reduktionstiegel geglüht und das zurückgebliebene Cobaltoxyd im Wasserstoffstrom reducirt.

0.78415 g Substanz gaben 0.10785 g Co, entsprechend 13.7 pCt. Co.

Für die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$:

	Berechnet	Gefunden
Co	13.5	13.7 pCt.

Ferrocyanetetramethylammonium.

Von L. Barth¹⁾ ist dieses Salz beschrieben, das er durch Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxyd mit Ferrocyanwasserstoffsäure darstellte und dem er die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ gab. Es war von Interesse, zu versuchen, aus Eisencyanür und Cyantetramethylammonium dasselbe Salz darzustellen. In der That gelingt das auch verhältnissmässig leicht, nur ist es nicht möglich, das Salz vollständig frei von Kalium zu erhalten; denn bekanntlich oxydirt sich das Eisencyanür sehr rasch, und in Folge dessen darf dasselbe nicht lange mit Wasser ausgewaschen werden, so dass ihm immer noch Kalisalz anhängen bleibt. Das Doppelsalz aus Eisencyanür und Cyantetramethylammonium, das aus solchem nicht ganz reinem Eisencyanür dargestellt war, krystallisirte sofort in schön gelbgefärbten Krystallen, ganz der Beschreibung von Barth entsprechend, allein dieselben enthielten Kalium, und dieses konnte trotz oft wiederholtem Umkrystallisiren nicht entfernt werden. Die Analysen haben daher kein genau stimmendes Resultat ergeben, aber nach den Reaktionen des Salzes kann doch kein Zweifel sein, dass dasselbe die gesuchte Verbindung ist.

Aus der concentrirten Lösung des erhaltenen Salzes wird durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure ein weisser, rasch sich bläuender Niederschlag, die Ferrocyanwasserstoffsäure, abgeschieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure, während ein dunkelblauer Niederschlag entsteht.

Aus der Darstellung dieses Doppelsalzes geht unzweifelhaft hervor, dass das Tetramethylammoniumcyanid, was die Cyangruppe anbetrifft, in der That dem Cyanammonium resp. dem Cyankalium vollständig analog aufzufassen ist.

Cyanäthylcinchonidin.

Jodäthylcinchonidin, nach der von Claus und H. Dannenbaum²⁾ angegebenen Methode dargestellt, wurde mit feuchtem Silberoxyd entjodet, das so erhaltene Cinchonidinäthylhydroxyd mit Schwefelsäure neutralisirt und dieses mit der genau berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung lässt sich anfänglich auf dem Wasserbade abdampfen; bei zunehmender Concentration jedoch tritt leicht Zersetzung ein, es scheidet sich das in Wasser unlösliche, äthylirte Cinchonidin in Form von kleinen Tropfen am Boden des Gefässes ab und die Lösung färbt sich braun.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1484.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2187.

Zur Verhütung dieser Zersetzung muss die Flüssigkeit von einer gewissen Concentration an der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen werden; nach und nach scheiden sich, selbst bei ganz vorsichtigem Arbeiten, immer etwas braungefärbte Krystalle aus. Nachdem alles Wasser verdunstet ist, nimmt man die Masse in etwas erwärmtem Alkohol auf, und setzt dieser Lösung so lange Aether zu, bis sie anfängt trübe zu werden. Nach einiger Zeit scheiden sich feine weisse Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt, mit einem Gemische von Alkohol und Aether auswäscht, und unter dem Exsiccator trocknet. Erhält man die Krystalle das erstemal nicht rein weiss, so muss die Operation wiederholt werden.

Schon durch die Kohlensäure der Luft wird das Salz rasch zersetzt, und zerfliesst durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft. Durch Säuren wird Blausäure entwickelt, und es entstehen die entsprechenden Aethylverbindungen des Cinchonidins; durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wird das Salz in Cyankalium und äthylirtes Cinchonidin zerlegt. Das Cyanäthyleinchonidin ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform: die Krystalle enthalten kein Wasser, sie schmelzen unter Zersetzung bei 140° C.

0.3255 g Substanz gaben 0.7817 g Kohlensäure und 0.3076 g Wasser oder 0.2132 g Kohlenstoff und 0.3418 g Wasserstoff, entsprechend 65.5 pCt. Kohlenstoff und 10.5 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_2O C_2H_5CN$:

	Berechnet	Gefunden
C	65.8	65.5 pCt.
H	10.8	10.5 "

Cyanäthylchinin.

Für die Darstellung des Cyanäthylchinins wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie bei Cyanäthyleinchonidin angegeben ist. Das Chininäthylhydroxyd wird mit Schwefelsäure neutralisirt, mit der berechneten Menge Cyanbaryum versetzt und das Filtrat bis nahe zur Syrupdicke eingedampft. Ein weiteres Abdampfen ist nicht thunlich, da sich die Masse sonst rasch unter Zersetzung braun färbt; besser lässt man sie im Exsiccator vollständig zur Trockne verdunsten und erhält sie dann als eine mehr oder weniger braun gefärbte Masse von strahlenförmigem Gefüge, das an feuchter Luft leicht wieder zerfliesst. Um das Salz rein zu erhalten, nimmt man die trockene Masse mit etwas Alkohol auf, worin sie sich, besonders beim Erwärmen, leicht löst, schichtet über diese Lösung eine Portion Aether und lässt ruhig stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich fast weisse, feine Krystallnadeln aus. Durch Wiederholung dieser Operation kann das Cyanäthylchinin ganz rein erhalten werden. Es bildet glänzend weisse

Krystallnadeln, die an der Luft nach einiger Zeit zerfliessen. Von Säuren wird es leicht unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure zersetzt und es entstehen krystallisirbare Salze. Mit verdünnter Kalilauge erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Cyankalium und einer harzigen Masse. Dieselbe ist in absolutem Alkohol, in Aether und verdünnten Säuren löslich, nicht aber in Wasser; sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, nur aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung wird durch Platinchlorid ein Doppelsalz gefällt. Das harzige Produkt entspricht also wahrscheinlich dem methylyrten Chinin, das von Claus und Mahlmann¹⁾ durch Kochen von Jodmethylchinin mit Kalilauge erhalten wurde.

Die Krystalle des Cyanäthylchinins enthalten kein Wasser, sie schmelzen bei 90° C. und zersetzen sich bei 95—100° C.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.0886 Substanz lieferten nach der Verbrennung 0.2335 Kohlensäure und 0.07 Wasser, entsprechend 71.89 pCt. Kohlenstoff und 8.7 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5CN$

	Berechnet	Gefunden
C	72.82	71.89 pCt.
H	7.64	8.7 »

Wie schon weiter oben gesagt, zersetzt sich das Cyanäthylchinin durch den Kohlensäuregehalt der Luft sehr leicht, daher ist bei dem wiederholten Umkrystallisiren, selbst bei grösster Vorsicht, eine theilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, was denn auch die nicht ganz genauen Resultate der Elementaranalyse zur Folge hat.

Cyanäthylstrychnin.

Die Darstellung des Cyanäthylstrychnins verläuft ähnlich wie die der beiden vorhergehenden Salze.

Zur Reinigung löst man die in der Regel dunkelbraun gefärbte Masse in warmem Alkohol auf und kann nun aus dieser Lösung schnell dadurch Krystalle erzielen, dass man eine Schicht von Aether darauf giesst und stehen lässt; allein die so erhaltenen Krystalle des Cyanäthylstrychnins sind immer noch wesentlich gefärbt, und man muss, um die Verbindung ganz rein zu erhalten, die Operation schon mehrmals wiederholen: Auch sind die so gebildeten Krystalle immer nur klein und undeutlich. Besser ausgebildete Krystalle erhält man auf folgende Weise: Die in dem Exsiccator erhaltene braune Substanz wird in heissem absolutem Alkohol gelöst und ruhig stehen gelassen. Nach einigen Tagen scheiden sich wohl noch etwas gelb gefärbte, aber gut ausgebildete Krystallnadeln aus, die nach zweimaligem Um-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 76.

krystallisiren aus absolutem Alkohol rein weiss erhalten werden können.

Das Cyanäthylstrychnin scheint etwas beständiger zu sein, als das Cyanäthylechinin und das Cyanäthyleinchonidin. Es zerfliesst nicht so rasch an der Luft und wird auch durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt; dabei entsteht offenbar kein äthylirtes Strychnin, sondern es scheiden sich dunkelbraun gefärbte, in Wasser lösliche Massen ab: Produkte, die ganz ähnlich denen sind, welche nach den Untersuchungen von Claus und Glassner¹⁾ auch beim anhaltenden Kochen von Jodäthylstrychnin mit Kalilauge erhalten werden. Mit Säuren, auch Kohlensäure, setzt es sich in die entsprechenden Salze um.

Das so erhaltene schwefelsaure Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden gelblichen Blättchen aus; das salpetersaure Salz ist in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in gut ausgebildeten wasserhellen Nadeln.

Das Cyanäthylstrychnin ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform. Auch hier konnte der leichten Zersetzbarkeit durch Kohlensäure wegen eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt werden.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 105° (uncorr.).

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0.2615 g Substanz lieferten 0.701 g Kohlensäure und 0.1791 g Wasser, entsprechend 73.12 pCt. Kohlenstoff und 7.6 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2C_2H_5CN$

	Berechnet	Gefunden
C	74.03	73.12 pCt.
H	6.94	7.6 »

Freiburg i. B., den 3. November 1883.

493. Henry E. Armstrong und A. K. Miller: Zur Kenntniss des Metaisopropylmethylbenzens.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Kelbe²⁾ liefert das Metaisocymen wenigstens zwei isomere Monosulfosäuren, wovon die α -Säure vorherrschend entsteht, die β -Säure wurde sehr unvollständig untersucht und von den Salzen dieser Säure wurde nur das Baryumsalz dargestellt, aber — sagt Hr. Kelbe — von diesem sei er nicht ganz sicher, ob es nicht noch mit dem Ba-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 773.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 30.

ryumsalz einer dritten Sulfosäure vermischt sei, denn bei der Darstellung des Sulfamids aus dem Salz wurde immer ein Gemisch von einem festen und einem zähflüssigen Sulfamid erhalten. Das β -Baryumsalz soll sehr leicht löslich in Wasser sein; es krystallisirt aus der sehr concentrirten syrupdicken Lösung in kleinen glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2 Ba + H_2O$.

Uns ist es nicht gelungen, ein mit solchen Eigenschaften begabtes Salz aus reinem Metaisocymen darzustellen; an seiner Stelle aber haben wir regelmässig ein sehr schön krystallisirtes, stark wasserhaltiges Salz erhalten, welches unzweifelhaft einer mit der α -Säure isomeren Metaisocymensulfosäure entstammt.

Das von uns befolgte Verfahren zur Darstellung des reinen Metaisocymens darf kurz beschrieben werden, da es wohl wegen seiner Einfachheit dem von Kelbe befolgten vorzuziehen ist. Nachdem die Harzessenz einer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (4 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) ausgesetzt worden ist, wird der unangegriffene Theil mittelst Dampfes abdestillirt und wenn nöthig, ein zweites Mal einer eben solchen Behandlung unterworfen; das Auswaschen der Säure hat keinen Sinn. Sodann wird das Produkt mit gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt. Es findet eine Einwirkung gleich statt, wahrscheinlich wegen der Anwesenheit des Terpilens, und das Gemisch erwärmt sich; um die Bildung der Sulfosäuren zu beschleunigen wird jetzt auf ca. 60° erhitzt und wiederum stark geschüttelt. Wenn sich nichts mehr auflöst, wird das ungelöste von der Säure getrennt und mit frischer Säure ausgezogen. Diese Behandlung mit Säure wird am allerbesten in einer dickwandigen Stöpselflasche vorgenommen; rauchende Säure anzuwenden ist ganz und gar unnöthig.

Man hat jetzt eine Lösung, welche ausser Sulfosäuren von Kohlenwasserstoffen der Benzenreihe auch andere Sulfosäuren (vielleicht Sulfate) — wahrscheinlich des Terpilens — enthält; leitet man Dampf hinein, währenddem man die Lösung mehr oder weniger stark erhitzt, so spalten sich die Benzene quantitativ ab, wogegen die anderen »Sulfosäuren« unter Verkohlung gänzlich zerstört werden.

Das auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoffgemenge wird jetzt von neuem mit Schwefelsäure behandelt; binnen wenigen Minuten löst sich alles auf und lässt sich die überschüssige Säure auf bekannte Weise durch vorsichtiges Hinzusetzen von Wasser grösstentheils entfernen. Zur Darstellung der Baryumsalze der Sulfosäuren ist es am einfachsten Baryumhydroxyd anzuwenden; sonst verfährt man wie gewöhnlich. Falls keine Filterpresse zur Verfügung steht, wird die heisse Lösung auf breite Kattunfilter geworfen und nachdem der Rückstand stark ausgespresst worden ist, wird er mit ziemlich viel kochendem Wasser angerührt und nochmals auf's Filter gebracht u. s. w.

Es löst sich verhältnissmässig wenig das schwerlösliche α -metaisocymensulfosaure Salz auf, aber der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus diesem Salz nebst Baryumsulfat und -carbonat; er wird jetzt mit Wasser angerührt und mit Natriumcarbonat digerirt; es entsteht das Natriumsalz der Sulfosäure, welches sich sehr leicht rein gewinnen lässt. Jetzt vermischt man das reine Salz mit concentrirter Schwefelsäure und leitet Dampf in die Lösung ein, währenddessen man sie zu gleicher Zeit ziemlich stark erhitzt. Es hat dieses zur Folge, dass sich der reine Kohlenwasserstoff quantitativ abspaltet, ohne dass sich die geringste Verkohlung oder sonstige Zersetzung bemerken lässt ¹⁾.

Das Metaisocymen löst sich mit der grössten Leichtigkeit in schwach erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure auf; neutralisirt man mit BaCO_3 u. s. w., so erhält man als Hauptprodukt das schwerlösliche α -Salz. Aus der Mutterlauge scheidet sich aber ein sehr leicht lösliches Salz ab, welches ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen hat; es bildet dieses Salz schöne lange, dünne Prismen, deren Wasser und Baryumgehalt der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 9\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Das Kalksalz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich und hat die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Kaliumsalz krystallisirt auch schön in langen gut ausgebildeten Prismen der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Wir behalten uns vor, später über andere Eigenschaften und über die Constitution der isomeren Sulfosäuren des Metaisocymens zu berichten.

494. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 14. November.)

1. Darstellung von Quecksilberoxyd.

Während Quecksilber beim Erhitzen an der Luft nur äusserst langsam in Oxyd übergeht, vollzieht sich diese Umwandlung des Metalls in Gegenwart von Kalium in der kürzesten Zeit.

Zur Darstellung des Quecksilberoxydes verwendet man 40g Quecksilber, dem man soviel Kalium zusetzt, dass daraus ein festes Amalgam entsteht. Die Oxydation wird in einem langhalsigen Glaskolben ausgeführt, welcher einen runden Boden besitzt und in dessen Oeffnung mit Hilfe eines Pfropfens zwei rechtwinkelig gebogene Röhren befestigt sind, von denen die eine fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und die andere mit dem unteren Rande des Pfropfens abschneidet.

¹⁾ Es lässt sich dieses Verfahren fast allgemein anwenden, worüber ich später berichten werde.

H. E. Armstrong.

Die lange Röhre steht mit Waschflasche und Gasometer in Verbindung. Die kürzere lässt man durch einen Kautschukschlauch mit daran befestigter Glasröhre unter Wasser münden.

Zur Ausführung des Versuches bringt man in den Kolben das frisch bereitete, erkaltete Amalgam, erhitzt dasselbe bis auf etwa 225° und leitet nun aus dem Gasometer bei fortgesetztem, vorsichtigen Erhitzen einen raschen Luftstrom darüber.

Es tritt sehr bald ein Moment ein, in welchem scheinbar der grösste Theil des Quecksilbers sich fast plötzlich in schwarzes Oxydul verwandelt. Dabei bemerkt man ganz deutlich die Absorption des Sauerstoffs durch das Metall, indem die Gasblasen in der Waschflasche bedeutend zahlreicher aufsteigen, als aus der unter Wasser mündenden Röhre des Kolbens.

Wird nun bei fortgesetztem Durchleiten von Luft anhaltend stärker erhitzt, wobei die Temperatur selbstverständlich nicht viel über 360° C. steigen darf, so verwandelt sich das Oxydul in braunrothes Oxyd.

In dem Zeitpunkte, in welchem das Quecksilber in Oxydul übergeht, empfiehlt es sich durch Schwänken des Kolbens die Metalloberfläche zu vergrössern.

Bringt man nach dem Erkalten Wasser in den Kolben, so wird das Quecksilberoxyd gelb. Dasselbe wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und sodann von dem beigemengten Quecksilber durch Pressen zwischen Leinwand befreit.

Die Ausbeute an Oxyd ist gering: Man erhält aus 40 g Quecksilber und 3 g Kalium etwa 4 g Quecksilberoxyd.

2. Darstellung von Zinkoxyd.

Eine höchst einfache Methode, bei Vorlesungsversuchen die Verbrennlichkeit des Zinks zu zeigen und grössere Mengen von Zinkoxyd darzustellen, ist folgende: Man erhitzt 30—40 g Zink in einer flachen Porzellanschale mit Hilfe einer Berzeliuslampe oder durch eine Leuchtgasflamme bis über den Schmelzpunkt, breitet das geschmolzene Metall mit einem Eisenstabe gleichmässig über den Boden der Schale aus und fügt sodann ein erbsengrosses Stück Natrium hinzu.

Ist auf diese Weise durch das brennende Natrium das Zink zur Entzündung gebracht, so bläst man sofort aus einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit einem Gebläse in Verbindung steht, einen Luftstrom in das glimmende Metall. Das Zink verbrennt sehr lebhaft und die Flamme ist trotz der Gegenwart des Natriums intensiv bläulich weiss.

Damit das Zink bei der Verbrennung stets mit der Luft in Berührung bleibe, muss während des Einblasens von Luft ununterbrochen

durch Umrühren mit einem Eisenstabe das gebildete Oxyd von dem darunter befindlichen Metall entfernt werden.

Das Zink lässt sich auch durch Zusatz einer äusserst geringen Menge von Magnesium zum geschmolzenen Metall auf die eben beschriebene Weise verbrennen. Da jedoch die Entzündung des Magnesiums, durch welche die Verbrennung des Zinks eingeleitet wird, erst nach langem Erhitzen erfolgt, so ist die Anwendung des Natriums vortheilhafter.

3. Gewinnung des Stickstoffs aus der Luft.

Bei Vorlesungsversuchen geschieht die Gewinnung des Stickstoffs aus der Luft gewöhnlich durch Verbrennen des Phosphors unter einer mit Wasser abgesperrten tubulirten Glasglocke.

Ungleich bequemer lässt sich mit derselben Vorrichtung der Stickstoff der Luft durch Verbrennen eines Streifens bleihaltigen Stanniols, der auf ein unter der Glocke befindliches Gestell aufgehängt wird, gewinnen.

Fig. 1.

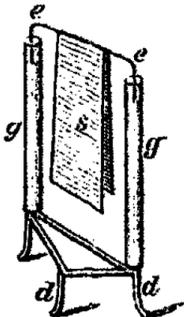
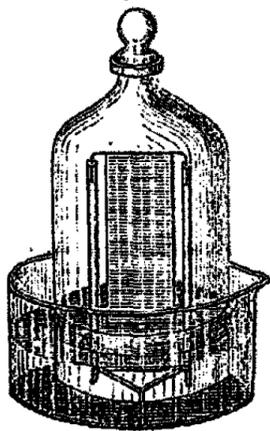


Fig. 2.



Dieses Gestell (Fig. 1) besteht aus einem Drahtdreiecke *dd*, auf welchem, mit Siegelack befestigt, zwei 11 cm hohe, am oberen Ende durch einen Draht *ee* mit einander verbundene Glasröhrchen *gg* stehen.

Zur Ausführung des Versuches bringt man das Gestell in die bis über die Hälfte mit Wasser gefüllte Glasschale, hängt auf den Draht einen möglichst breiten Streifen von Blei-Zinnfolie, entzündet den unteren Rand desselben an möglichst vielen Stellen durch die Flamme eines brennenden Zündholzes, stürzt sodann über das verglimmende Metall rasch die tubulirte noch unverstopfte Glasglocke und verschliesst sofort die Tubulatur mit dem Glasstopfen.

Fig. 2 veranschaulicht die Ausführung dieses Versuches und bedarf keiner weiteren Erklärung.

Sämmtlicher Sauerstoff wird durch das brennende Metall aufgenommen, so dass das Volumen der eingeschlossenen Luft sich um ein Fünftel vermindert.

Teschen, November 1883.

495. Max Rosenfeld: Demonstration der Gewichtszunahme der Körper bei ihrer Oxydation.

(Eingegangen am 14. November.)

Im XIV. Jahrgange dieser Berichte, Heft 15 habe ich ein Aräometer beschrieben, mit Hilfe dessen die Gewichtsveränderungen, welche die Körper bei gewissen chemischen Processen erleiden, einem grösseren Auditorium in kürzester Zeit sichtbar gemacht werden können, und auch einige Versuche angedeutet, welche sich mit dem Nicholson'schen Aräometer ausführen lassen.

Es sollen nun in folgendem theils neue Versuche dieser Art vorgeführt, theils die in der ersten Abhandlung angedeuteten ausführlich beschrieben werden.

1. Gewichtszunahme der Alkalimetalle beim Liegen an der Luft.

Man bringt das Aräometer in einen 42 cm hohen, 7 cm weiten, fast bis zum Rande mit Wasser gefüllten Cylinder *f* (Fig. 1), bedeckt

Fig. 1.

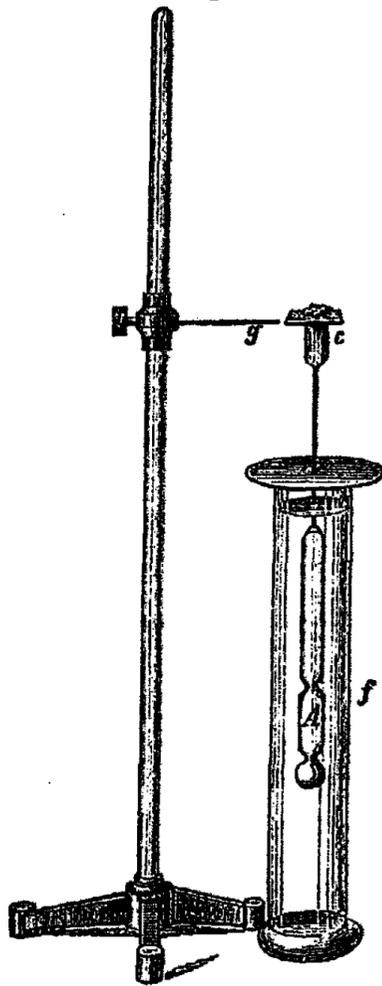
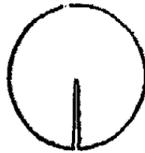


Fig. 2.



179*

die Mündung desselben mit einer aus Pappe oder Metall verfertigten Scheibe, die einen Schlitz für den Draht besitzt (Fig. 2), legt auf das Schälchen das Platinblech und auf dieses ein Stück Natrium von 0.7 g Gewicht. Sollte bei dieser Belastung der Draht noch nicht eintauchen, so beschwert man das Instrument so lange mit Stanniolklümpchen, bis der Draht etwa zur Hälfte in's Wasser reicht. Nun wird der Stand des Aräometers durch einen an einem Stative befestigten Draht *g* (Fig. 1) markirt. Nachdem dies geschehen, nimmt man das Platinblech herab, bringt die zum Beschweren verwendeten Stanniolkügelchen in das Schälchen *c*, schneidet das Natrium, um der Luft eine möglichst grosse Berührungsfläche darzubieten, mit einem scharfen Messer auf einem Glanzpapiere in möglichst dünne Scheibchen und legt diese theils in das Glasschälchen *c*, theils auf das Platinblech. Wird das letztere wieder auf das Schälchen gebracht, so bemerkt man, dass jetzt der Draht bedeutend tiefer in das Wasser reicht, als vor dem Abnehmen des Bleches.

Diese Differenz in der Stellung des Aräometers vor und nach der Oxydation des Natriums ist übrigens so bedeutend, dass sie auch ohne Markirung deutlich sichtbar ist.

Ganz auf dieselbe Weise zeigt man, dass auch Kalium bei seiner Veränderung an der Luft an Gewicht zunimmt.

2. Gewichtszunahme beim Verbrennen des Magnesiums.

Als Unterlage für die Substanz bedient man sich hier statt des Platinbleches eines dichtmaschigen Drahtnetzes von gleicher Grösse. Zur Verbrennung verwendet man 0.7 g Magnesium in Bandform. Die Hälfte des Bandes legt man zu einem dichten Bündel nicht ganz von der Länge des Drahtnetzes' zusammen, mit der anderen Hälfte umwickelt man das Bündel sehr dicht der ganzen Länge nach.

Man legt nun auf das Schälchen des Glasaräometer das Drahtnetz mit dem darauf befindlichen Magnesiumbündel und beschwert das Instrument durch Metallstückchen, bis der Draht ein wenig in das Wasser reicht. Das Magnesium wird sodann mit einer kleinen Zange gefasst, in einer Flamme so erhitzt, dass eine möglichst grosse Fläche zur Entzündung gelangt und sodann wieder rasch auf das Drahtnetz gebracht. Nach dem Verbrennen des Magnesiums sinkt das Schälchen bis auf das Wasser hinab.

Dieser sehr instruktive Versuch gelingt nur dann, wenn das Bündel vorschriftsmässig sehr dicht gewickelt ist, weil nur auf diese Weise die Verflüchtigung allzugrosser Mengen Magnesium verhindert werden kann.

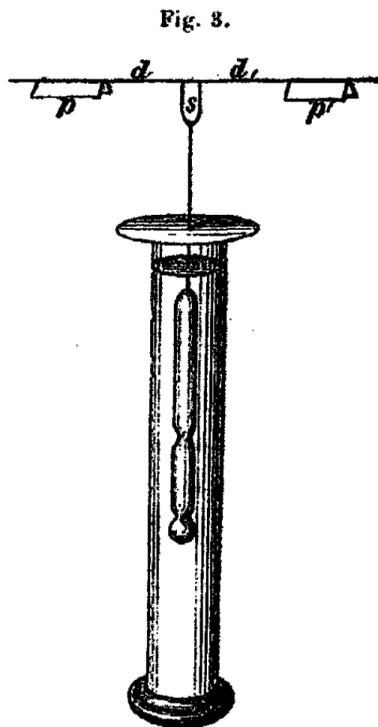
3. Gewichtszunahme beim Verbrennen bleihaltigen Stanniols.

Es ist bekannt, dass die Legierungen von Blei und Zinn leicht verbrennen. Schon Stahl hebt in seiner Schrift von dem Sulphur (1718) hervor, dass eine Mischung aus diesen Metallen sich besonders leicht verkalkt und dabei eine Art Verbrennung zeigt ¹⁾. Diese leichte Verbrennlichkeit einer Blei-Zinnlegierung kann in Form eines Vorlesungsvorversuches besonders schön durch Entzündung stark bleihaltigen Stanniols, wie es vielfach im Handel vorkommt, gezeigt werden. Bringt man nämlich den unteren Rand eines Streifens dieser Folie mit einer Flamme sehr kurze Zeit in Berührung, so entzündet sich die Legierung sofort und verglimmt ziemlich rasch durch die ganze Masse; das strohgelbe Verbrennungsprodukt behält die Form des Bandes.

Der quantitative Erfolg dieser Verbrennung wird folgendermassen gezeigt:

Auf das Schälchen *s* des Ariometers wird mit Siegelack in der Richtung des Kreisdurchmessers ein dünner 25 cm langer Eisen- oder Messingdrath *dd'* (Fig. 3) befestigt. Auf jeden der beiden Arme des Drahtes wird ein der Länge nach in der Mitte zusammengelegtes glattes bleihaltiges Stanniolblatt *pp'* von 6 cm Länge und 3 cm Breite aufgehängt und sodann das Instrument durch Einlegen von Metallstückchen in das Schälchen *s* so lange beschwert, bis der Drauhals etwa zur Hälfte in das Wasser reicht.

Der untere Rand der Stanniolblättchen wird nun an mehreren Stellen mit der Flamme eines brennenden Zündholzes so in Berührung gebracht, dass nur ein kleiner Theil des Metalls durch kurze Zeit erhitzt wird. Während die Metallblättchen sodann von den Entzündungstellen aus durch die ganze Masse verglimmen und sich in gelbe Metallasche verwandeln, sinkt das Instrument bedeutend tiefer in das Wasser ein.



¹⁾ Kopp, Geschichte der Chemie IV, 133.

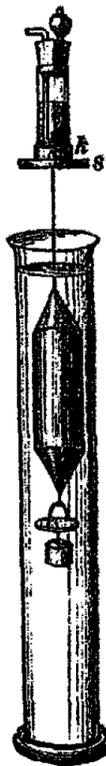
4. Gewichtszunahme beim Verbrennen des Schwefels.

Zur Verwendung kommen hier ein Nicholson'sches Aräometer und ein Absorptionsgefäß.

Fig. 4.



Fig. 5.



Das Letztere (Fig. 4) besteht aus einem 7 cm langen und 8 cm weiten Probierröhrchen, in dessen Mündung mittelst eines gut passenden Kautschukpfropfens zwei 4 mm dicke Glasröhrchen befestigt sind, von denen das eine bis auf den Boden reicht, das andere mit dem unteren Rande des Pfropfens abschneidet und nach oben zu einer Kugel erweitert ist.

Auf der Schale *s* des Aräometers (Fig. 5) ist mit Siegellack ein Korkring *k* befestigt, in dessen Oeffnung das Absorptionsgefäß genau hineinpasst. Zur Ausführung des Versuches bringt man das Aräometer in einen genügend weiten mit Wasser gefüllten Glascylinder, befestigt das Absorptionsgefäß in der Oeffnung des Korkringes, legt auf die Schale ein Stück Schwefel von 0.5 g Gewicht und giesst nach dem Lüften des Pfropfens so viel Kali- oder Natronlauge¹⁾ in das Absorptionsröhrchen, dass nach dem Aufsetzen des Pfropfens etwa ein Drittel des Aräometerhalses in das Wasser einsinkt. Die Länge darf höchstens die Hälfte des Absorptionsgefäßes erfüllen. Sollte nach dem Eingießen dieser Flüssigkeitsmenge der Aräometerhals noch nicht in das Wasser reichen, so bewerkstelligt man dies durch Auflegen von Metallstückchen auf die Schale.

Den Schwefel giebt man sodann in eine schwer schmelzbare 14 cm lange und 16 mm weite Glasröhre, die einerseits mit der Waschflasche eines Sauerstoffgasometers, andererseits mit dem Absorptionsfläschchen in Verbindung gebracht wird. Der Schwefel liegt in der Nähe der Einströmungsöffnung des Sauerstoffs.

Man leitet nun aus dem Gasometer einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre, erhitzt den Schwefel vorsichtig, bis er eben zur Entzündung gelangt, und entfernt sodann die Flamme.

¹⁾ Man verwende eine etwa 28-procentige Lösung.

Die Entzündung des Schwefels ist keine leichte Sache und verlangt einige Uebung. Der Schwefel muss zuerst ganz schwach bis zum Schmelzen erwärmt werden; um ihn sodann zu entzünden, darf nur ein kleiner Theil derselben mit der Spitze der Flamme durch kurze Zeit erhitzt werden. In keinem Falle darf dabei der Schwefel zur Sublimation gelangen, weil dann die Entzündung explosionsartig erfolgt.

Der Sauerstoffstrom muss so regulirt werden, dass er eben gerade noch hinreicht, das Brennen des Schwefels zu unterhalten; jedenfalls darf er nicht so heftig sein, dass etwa Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefässe hinausgeschleudert wird. Bringt man nach der Verbrennung des Schwefels das Absorptionsgefäss auf das Aräometer, so sinkt die Schale bis auf das Wasser hinab.

5. Gewichtszunahme beim Verbrennen der Kohle.

Dieser Versuch wird ganz wie der vorige ausgeführt. Da jedoch Kohle nur langsam verbrennt, so verwendet man blos 0.3 g zur Oxydation. Ferner darf nicht vergessen werden, dass unter den Verbrennungsprodukten der Kohle, wenn sie auch ausgeglüht ist, sich immer Wasser vorfindet; dieses muss daher ebenfalls durch Erhitzen der ganzen Röhre in das Absorptionsröhrchen hineingetrieben werden. Aus diesem Grunde muss auch das rechtwinklig gebogene Röhrchen des Absorptionsgefässes an die Ausströmungsöffnung der Verbrennungsröhre anschliessen, weil sonst im Verbindungsschlauche Wasser zurückbliebe. Die Verbrennung der Kohle wird durch Erhitzen eingeleitet und auch beschleunigt.

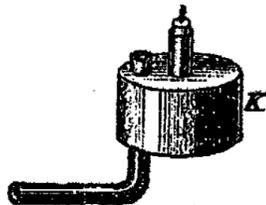
6. Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze.

Das Absorptionsgefäss wird in dem Korkringe des im Wasser schwimmenden Aräometers (Fig. 5) befestigt und auf die Schale ein 15 mm langes Wachskerzchen gelegt, welches in einem 16—17 mm langen, 8 mm dicken an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen (Fig. 6) steckt. Nachdem durch Eingiessen von Kalilauge in das Absorptionsröhrchen und eventuell durch Auflegen von Metallstückchen auf die Schale das Aräometer so beschwert ist, dass ein Drittel des Halses in das Wasser taucht, wird das Glasröhrchen mit der darin befindlichen Kerze in der Vertiefung einer Korkscheibe *k* (Fig. 7) befestigt, die überdies noch eine mit einer rechtwinklig gebogenen Röhre versehene Durchbohrung besitzt. Dieser Korkpfropfen passt in die untere 4 cm weite Oeffnung eines gewöhnlichen 22 cm langen Lampen-

Fig. 6.

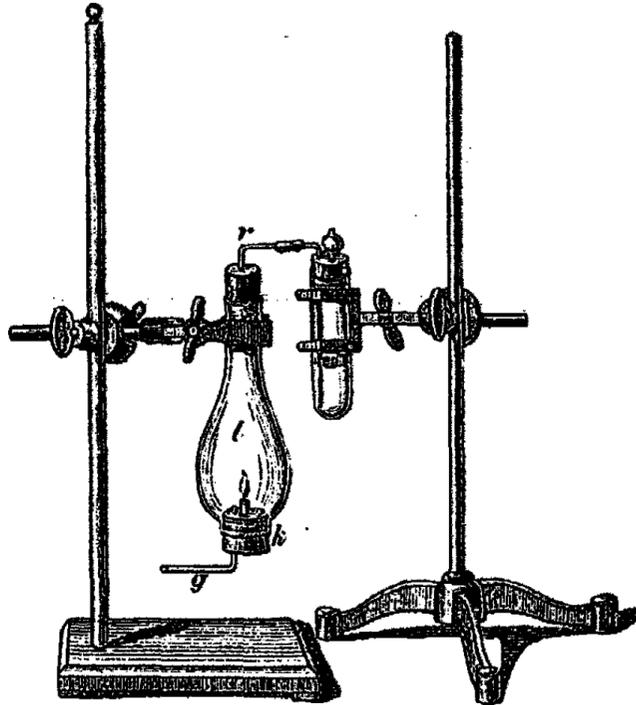


Fig. 7.



cylinders (Fig. 8), in dessen oberer Oeffnung mittelst eines gut passenden Pfropfen ein zweischenkliges Rohr *r* befestigt ist. Die Röhre steht mit der Waschflasche eines Sauerstoffgasometers in Verbindung.

Fig. 8.



Nachdem das höchstens bis zur Hälfte mit Kalilauge gefüllte Absorptionsgefäß mit der Röhre *r* so in Verbindung gebracht ist, dass die Oeffnungen der Röhren aneinander stossen, wird durch die Röhre *g*, bevor noch der Pfropfen *k* in den Cylinder eingeführt ist, ein mässiger Sauerstoffstrom hindurch geleitet, sodann die Kerze entzündet und mit Hilfe des sehr gut passenden Pfropfens *k* im Lampencylinder befestigt.

Der Gasstrom wird nun so reguliert, dass die Kerze nicht zu heftig brennt und besonders die Lauge in dem Absorptionsfläschchen nicht verspritzt wird. Das an den Wänden des Cylinders sich condensirende Wasser muss durch allseitiges Erhitzen des Cylinders und der Röhre ebenfalls sorgfältig in das Absorptionsgefäß geleitet werden.

Nach der gänzlichen Verbrennung der Kerze wird noch einige Zeit der Gasstrom durchgeleitet, nach dem Abstreifen des Verbindungsschlauches das Absorptionsröhrchen entfernt und dieses, sowie das nun leergebrannte Glasröhrchen auf das Aräometer gebracht; das letztere sinkt bis zur Schale in das Wasser ein.

Teschen, im November 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Molekularvolumina flüssiger Substanzen von Robert Schiff (*Ann.* 220, 278—334). In der vorliegenden zweiten Hälfte seiner ausführlichen Abhandlung (vergl. Referat im vorhergehenden Heft) fasst Hr. Schiff die Resultate aus seinen eigenen Beobachtungen und denen früherer Forscher zusammen. Nach ihm sind die specifischen Volumina des Kohlenstoffs und Sauerstoffs veränderlich mit der Aenderung der Atomverkettung. Das Vorhandensein einer sogenannten doppelten Bindung vermehrt das Molekularvolumen und beträgt für jede dieser Bindungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff circa 4 Einheiten. Im Benzol sind keine doppelten Bindungen vorhanden.

Ferner werden noch folgende Molekularvolumina angeführt: Aether = 106.24, Propylformiat = 108.73, Isobutylpropionat = 173.54, Methylbutyrat = 126.35, Methylisobutyrat = 126.43, Propylbutyrat = 173.85, Propylisobutyrat = 174.20, Isobutylbutyrat = 197.66, Isobutylisobutyrat = 198.20, Methylvalerat = 148.32, Aethylvalerat = 172.99, Propylvalerat = 196.82.

Pinner.

Ueber die Krystallisation von G. Brügelmann (Separatabdruck aus *Chem. Centralblatt* 1883, 30, 31, 32). Verfasser sucht in der vorliegenden, umfangreichen, zweiten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XV, 1833) nachzuweisen, dass das Gesetz von Mitscherlich vom Isomorphismus nicht existire und dass zwei oder mehrere Stoffe zusammen krystallisiren, wenn sie gleichzeitig aus ihrem Lösungsgemisch sich ausscheiden, dass sie dagegen nicht zusammen krystallisiren, wenn sie nach einander sich ausscheiden. Beides hänge aber von den Krystallisationsbedingungen (Temperatur, Concentration u. s. w.) ab.

Pinner.

Bestimmung der Aequivalente der Metalle mittelst deren Sulfate von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 854). Die Aequivalentmengen der Metalle durch Ueberführung der letzteren in ihre

neutralen Sulfate scheiterte bisher an dem Uebelstand, dass bei zu schwachem Erhitzen der Sulfate etwas freie Schwefelsäure zurückbleibt, bei zu starkem Erhitzen aber leicht das Sulfat selbst sich zu zersetzen beginnt. Verfasser schlägt nun vor, die Sulfate so lange im Schwefeldampf zu erhitzen, bis ihr Gewicht constant geworden ist. Bei dieser Temperatur entweicht nämlich allmählich sämtliche freie Schwefelsäure, während das Sulfat in keinerlei Weise sich zersetzt. Durch starkes Glühen lässt sich alsdann das Sulfat in Oxyd verwandeln und so das Aequivalentgewicht des Metalls ermitteln.

Pinner.

Ueber die Funkenspektren des Didyms und des Samariums von Rob. Thalén (*Journ. phys.* (2) 2, 446—449). Verfasser giebt die Wellenlängen für die deutlichsten Linien der Spektren des Didyms und Samariums an, lässt es aber dahingestellt, ob alle diese Linien ausschliesslich diesen Elementen angehören oder vielleicht durch Beimengungen (Terbium) bedingt sind.

Gabriel.

Ueber die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten von E. Pagliani und J. Vicentini (*Journ. phys.* (2) 2, 461—462). Der Zusammendrückbarkeitscoefficient der Flüssigkeiten steigt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur; beim Wasser dagegen nimmt er für das Intervall von 0 bis 55° ab. Oberhalb dieser Temperatur nimmt jedoch der Coefficient, wie die Verfasser finden, mit steigender Temperatur zu.

Gabriel.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen von Robert Otto (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 583—585). Wird stark mit Wasserstoff verdünnter Arsenwasserstoff in neutrale Silbernitratlösung (nicht verdünnter als 1 Theil Salz auf 7 Theile Wasser) geleitet, so resultirt zunächst eine gelbe, saure Lösung; bei weiterem Einleiten fällt Silber aus. Die gelbe Lösung giebt beim Stehen eine Abscheidung von Silber, beim Verdünnen mit Wasser eine Fällung von Silber und dessen Oxyd oder Oxyden und enthält alsdann Silberarsenit. Die gelbe Färbung scheint demnach durch ein in Lösung befindliches Oxydsalz bedingt zu sein.

Gabriel.

Darstellung einer Anzahl von Mineralarten, welche zu den Familien der Silicate, Titanate und Carbonate gehören, auf feuerflüssigem Wege von L. Bourgeois (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, 433—496). Aus dem Resumé des Verfassers sei folgendes angeführt: 1. Calciumbisilicat wird auf feuerflüssigem Wege (auch bei der Entglasung des Natronkalkglases) in Krystallen erhalten, welche sich vom Wollastonit durch positive, einaxige Doppelbrechung, geringere Dichte und schwächere Widerstandsfähigkeit gegen Säure unterscheiden. 2. Mejonit scheint zur Bildung noch andere Bedingungen als feurigen

Fluss zu erfordern. 3. Gehlenit und Melilit bilden dagegen sehr beständige Verbindungsformen, in welchen sich verschiedene Elemente substituiren lassen. 4. Der Sposartgranat wurde aus seinen Elementen dargestellt; die übrigen Granatarten scheinen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen beständig zu sein. 5. Rhodonit krystallisirt leicht für sich oder mit Tephroit oder Hausmannit, und zwar durch einfache Schmelzung oder im Schooss von Manganchlorid. 6. Die Elemente des Sphens vereinigen sich, wie die optische Untersuchung der Schmelze zeigt; die Krystalle sind schlecht ausgebildet auch bei Gegenwart anderer Silicate; sind letztere basischer als der Sphen, so entsteht Calciumbisilicat und Perowskit. 7. Bezüglich der Krystallisation der Carbonate der alkalischen Erden vergl. diese Berichte XV, 1754.

Gabriel.

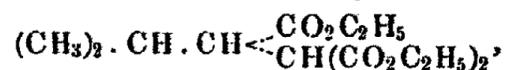
Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate in Gegenwart von Salzen, deren Säuren verschiedenen Reihen angehören von Max Schröder (*Ann.* 221, 34—55). Die von Geuther zuerst studirte Reaction von Kohlenoxyd auf alkoholfreie Alkoholate bei Gegenwart fettsaurer Salze, durch welche saure Substitutionsprodukte der angewandten Fettsäuren entstehen, hat Verfasser auf aromatische Verbindungen anzuwenden gesucht. Auf ein Gemisch von Natriumphenylat und Natriumacetat wirkt Kohlenoxyd nicht ein, es entsteht hierbei nur eine sehr geringe Menge Salicylsäure, deren Ausbeute etwas beträchtlicher ist, wenn Kohlenoxyd über ein erhitztes Gemenge von Natriumphenylat und Natriumcarbonat geleitet wird. Ebenso wenig bewirkt Kohlenoxyd bei Ueberleiten über ein erhitztes Gemisch von Natriumäthylat und Natriumbenzoat die Ersetzung von Benzolwasserstoff durch Aethyl. Dagegen entsteht aus einem Gemenge von Natriumäthylat und Natriumphenylacetat eine bei ca. 290° siedende Säure, $C_{10}H_{12}O_2$, und eine zweite bei ca. 320° siedende $C_{14}H_{16}O_2$. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Natriumäthylat und zimmtsäurem Natrium wurde einmal eine als Dibutylzimmtsäure, $C_{17}H_{24}O_2$, angeprochene Verbindung bei der Wiederholung des Versuchs aber Diäthylzimmtsäure, $C_{13}H_{16}O_2$, erhalten. Beide Verbindungen sind Oele, die ohne weitere Reinigung analysirt werden mussten. Auf ein Gemenge von Natriumphenylat und Kaliumoxalat wirkt Kohlenoxyd nicht ein, ebenso nehmen Kaliumoxalat und Natriumsuccinat, wenn sie mit Natriumäthylat vermischt werden, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd nicht Theil. Pinner.

Ueber den Diaetylessigäther von H. Eliou; durch *Rec. trav. chim.* 2, 202—204 aus *Acad. Roy.*, Amsterdam, Sept. 1883. (Vergl. diese Berichte XVI. 1368). Wenn Acetylchlorid auf eine ätherische Lösung von Natriumacetylessigäther wirkt, so entsteht neben etwas freiem Acetylessigäther Diacetylessigäther und eine gewisse Menge der ätherunlöslichen Natriumverbindung des letzteren; der Natriumverbindung des Monacetyläthers wird nämlich durch den Diacetyläther das Natrium entzogen, deshalb bereitete man letzteren später durch Eingiessen von Natriumacetylessigätherlösung in überschüssiges Chloracetyl. Der Monacetyläther bildet eine krystallisirte Verbindung mit Natriumhydrosulfit und lässt sich dadurch von dem Diacetylprodukt, welches keine solche Verbindung eingeht, trennen. Der Diacetyläther zersetzt sich partiell durch Destillation unter Atmosphärendruck, bei 58—80 mm Druck geht er dagegen unter sehr geringer Zersetzung bei ca. 137° über und sein specifisches Gewicht liegt etwas über 1.1 bei 15°. Mit Wasser bildet Natriumdiacetyläther zunächst eine alkalische Lösung, und zersetzt sich dann nach 4—5 Tagen in Natriumacetat und Monacetylessigäther. Der Diacetylessigäther zerfällt durch Kochen mit Wasser (in welchem er unlöslich ist) in Essigsäure, Acetylessigäther und sehr wenig Kohlensäure, deren Menge durch Anwendung schwach mit Schwefelsäure versetzten Wassers vermehrt wird: Diacetylmethan scheint sich nicht zu bilden.

Gabriel.

Ueber Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure von W. Roser (*Ann.* 220, 271—278). Durch Einwirkung von α -Bromisovaleriansäureäther, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{C} \text{O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, auf Natrium malonsäureäther hat Verfasser α -Carbonpimelinsäureäther,



als eine unangenehm bitter schmeckende, bei 276—278° siedende Flüssigkeit erhalten, welche durch concentrirte alkoholische Kalilauge sich leicht zu α -Carbonpimelinsäure, $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_6$, verseifen liess. Letztere, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in anscheinend monosymmetrischen Krystallen, die bei 160° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, und giebt mit Chlorbaryum eine kleisterartige voluminöse Fällung, mit Silber- und Bleisalzen krystallinische, mit Eisenoxydsalzen hellbraune, flockige Niederschläge. Die durch Schmelzen aus ihr entstehende Isopropylbernsteinsäure, $\text{C}_7 \text{H}_{12} \text{O}_4$, schmilzt bei 114°, spaltet in höherer Temperatur Wasser ab und lässt bei 245—250° das flüssige Anhydrid überdestilliren, giebt nach Neutralisation mit Ammoniak, mit Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag, mit Silber und Bleisalzen schwere weisse Fällungen, mit Kupferacetat einen grünen, mit Eisenchlorid einen hell-

fleischfarbenen Niederschlag. Diese Isopropylbernsteinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, ist identisch mit der aus der Camphersäure gewonnenen Pimelinsäure. — Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Isopropylbernsteinsäure im Ammoniakstrom erhält man das Imid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$, welches aus Wasser in bei 60° schmelzenden Tafeln krystallisirt. — Oxydations- und Bromirungsversuche der Pimelinsäure waren ohne Erfolg.

Pinner.

Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 2, 133—154). Die ausführlich mitgetheilte Fortsetzung früherer Untersuchungen (vgl. *diese Berichte* XVI, 390) führt den Verfasser zu folgenden Resultaten: Normalcyanursäures Aethyl so wie das Bromadditionsprodukt desselben sind leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich; der Bromkörper zersetzt sich beim Verdunsten des Lösungsmittels; die wässrige Lösung beider Substanzen, sowie des Rohprodukts und des Körpers von Cloëz giebt mit Nessler's Reagens eine farblose, voluminöse Fällung; Aethylnormalcyanurat ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Gehalt des Rohprodukts und des Körpers von Cloëz an Aethylnormalcyanurat kann durch Bromwasser (vgl. l. c.) merklich genau bestimmt werden. Letzterer scheint mindestens etwa zu einem Drittel, gewöhnlich zur Hälfte, aus Aethylnormalcyanurat und im Uebrigen aus NCOC_2H_5 zu bestehen; er beginnt bei relativ wenig erhöhter Temperatur, ohne dass nennenswerthe Polymerisation eintritt Aethylnormalcyanurat abzuschneiden. Durch des Verfassers Versuche scheint die Annahme zulässig, dass die behauptete Umwandlung von NCOC_2H_5 in $\text{N}_3\text{C}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (vgl. Beilstein's Hdbch. org. Ch. 691) in der That langsam vor sich geht, jedoch bedarf die Frage, ob sich das vorhandene $\text{N}_3\text{C}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ theilweis während der Aufbewahrung gebildet hat, der Bestätigung. Gal's Behauptung, dass Cloëz Körper mit alkoholischem Kali Kaliumcyanat liefert, welches sich bald in Kaliumcyanurat verwandelt, erklärt sich aus dem Vorhandensein von Aethylnormalcyanurat in der Verbindung von Cloëz.

Gabriel.

Ueber Gluconsäuren verschiedenen Ursprungs von A. Herzfeld (*Ann.* 220, 335—365). Verfasser hat die von mehreren Forschern aus verschiedenen Kohlenhydraten (Glucose, Dextrin, Rohzucker, Maltose, Glycogen, theils mittelst Brom und Silberoxyd, theils mittelst Chlor und Silberoxyd u. s. w. dargestellten Säuren, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, (Gluconsäure, Dextronsäure u. s. w.) nochmals dargestellt und gefunden, dass sie sämmtlich unter einander identisch sind. Neben Gluconsäure entsteht stets etwas Zuckersäure und eine Verunreinigung mit dieser oder mit Glucose hat die früheren Autoren veranlasst, die Gluconsäuren verschiedener Herkunft als von einander verschieden anzu-

nehmen. Die reine Gluconsäure reducirt nicht Fehling'sche Lösung, sie ist eine einbasische Säure und kann nicht, wie Wachtel angiebt, zu Mannit reducirt werden. Acetylverbindungen aus ihr darzustellen gelang nicht.

Pinner.

Ueber einen neuen Abkömmling des Mannits von A. Geuther (*Ann.* 221, 59). In einer von Kahlbaum bezogenen Buttersäure hat Verfasser die Abscheidung eines weissen flockigen Körpers beobachtet, der nach dem Trocknen in einen in Wasser schwerer und in einen leichter löslichen Antheil sich trennen liess. Beide Theile besaßen dieselbe Zusammensetzung, $C_{12}H_{18}O_7$. Verfasser betrachtet beide Verbindungen als aus dem bei der Buttersäuregährung sich bildenden Mannit entstanden: $2C_6H_{14}O_6 - 5H_2O = C_{12}H_{18}O_7$.

Pinner.

Ueber die Gährungsprodukte des Rohrzuckers, welche durch Humuserde erzeugt werden von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 97, 803). Die Verfasser haben früher nachgewiesen, dass die durch Humuserde bewirkte Reduktion der Nitrate durch eine Anaërobie veranlasst werde. Sie haben jetzt Rohrzucker durch Gartenerde bei Luftabschluss in Gährung zu setzen vermocht und als Gährungsprodukte ausser Kohlensäure und Wasserstoff etwas Aethylalkohol neben höheren Alkoholen, hauptsächlich aber Essigsäure erhalten, und eine bei ca. 140° siedende Säure, welche sie als Propionsäure ansprechen.

Pinner.

Ueber Zuckerkalk von Edmund O. v. Lippmann (*Chem. Ztg.* 1883, 1377—79). (Vgl. diese *Berichte* XVI, 1376.) Verfasser bespricht die dem sogenannten Substitutions- und dem Ausscheidungsverfahren (Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Wasser nach C. Steffen zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge. Trägt man reinen, staubfeinen, hydratfreien Aetzkalk (1 Molekül) unter Umrühren in Zuckerlösung (1 Molekül) mittlerer Concentration (6—12 pCt.) und Temperatur, so geht er (je tiefer die Temperatur um so schneller) unmittelbar in Lösung und bildet einbasisches Saccharat, welches durch Alkohol ausgefällt nach der Formel: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + 2H_2O$, zusammengesetzt ist, und bei 100° entwässert eine weisse, amorphe, in kaltem Wasser leichtlösliche Masse darstellt. Die wässrige Lösung gerinnt beim Erwärmen, klärt sich wieder beim Erkalten und zerfällt beim Erhitzen in dreibasches Saccharat und Zucker. Bei Anwendung von 2 Molekülen Kalk auf 1 Molekül Zucker entsteht unter den obigen Bedingungen zweibasches Saccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$, welches durch Kühlen der Lösung mit Eis in schönen, weissen, wasserfreien Krystallen anschießt (in 32.6 Theilen Wasser löslich), während die bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Krystalle 2—3 Moleküle Wasser enthalten. Wendet man mit einem Mal mehr als 2 Moleküle Kalk

auf 1 Molekül Zucker an, so bilden sich statt des dreibasischen Saccharates unter theilweiser Hydratisirung des Kalkes zähe, amorphe Massen und Lösungen aus denen kein Produkt regelmässiger Zusammensetzung isolirbar ist: trotzdem ist aber die sofortige Abscheidung des Zuckers als dreibasisches Kalksaccharat möglich, wenn man in die zweibasische Zuckerkalklösung (6—12 pCt. Zucker enthaltend) ein drittes Molekül obigen Kalkpulvers einträgt, ohne dass die Temperatur über 35° steigt; das Trisaccharat löst sich in 200 Theilen Wasser und scheidet sich theilweis beim Verdunsten der Lösung im Vacuum unter 35° aus, besitzt körnige Struktur (Vorthail für die Reinigung) und zeigt im Vacuum getrocknet die Formel $C_{12}H_{23}O_{11} \cdot 3CaO + 3H_2O$; seine Lösung zerfällt oberhalb 30—35° je concentrirter um so schneller in einbasisches Saccharat und Kalkhydrat. Man kann also die Bildung und Ausfüllung des dreibasischen Zuckerkalkes in einer einzigen Operation fortschreitend in ein und demselben Gefäss durchführen. Der gefällte dreibasische Zuckerkalk verändert sich je trockner um so langsamer beim Aufbewahren: nach 5 Jahren enthielt eine Probe keinen Zucker mehr, sondern Kohlen-, Essig-, Ameisen- und Oxalsäure. Der aus Zuckerkalk im Grossen dargestellte Zucker tritt in feinen Nadeln und Säulen auf, nimmt aber nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder die gewöhnliche Krystallform an.

Gabriel.

Ueber Metabenzyltoluol, Metatolylphenylketon, Metabenzoylbenzoësäure und deren Reduktionsprodukte von Paul Senff (*Ann.* 220, 225—253). Aus Xyllylchlorid und Benzol hat Verfasser mittelst Aluminiumchlorid das *m*-Benzyltoluol dargestellt. Es ist nothwendig, einen grossen Ueberschuss von Benzol anzuwenden, ferner das Reaktionsprodukt vor der Rektification mit Wasser zu waschen, um entstandene Aluminiumchloridverbindungen zu zersetzen. Die bei 260 bis 280° übergehenden Antheile werden zur Zerstörung von sauerstoffhaltigen Körpern längere Zeit mit Natrium gekocht und liefern bei der Fraktionirung das Benzyltoluol als eine bei 268—270° siedende Flüssigkeit von der Dichte 0.997 bei 17.5°. Beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure ($d = 1.4$) auf 90° entsteht ein Dinitroderivat, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, welches bei 141° schmilzt, leicht in Benzol, heissem Alkohol und Eisessig löslich ist und daraus in langen Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht dasselbe in Dinitrotolylphenylketon, $C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$, über, welches in bei 145° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Oxydation des Benzyltoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde *m*-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gewonnen, welche von einer Beimengung von Parasäure nur durch Reduktion zu Benzhydrylbenzoësäure und Wiederoxydation der letzteren befreit werden konnte. Sie

ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 161° und sublimirt in Blättchen. Ihr Baryumsalz enthält 3 oder $4\text{H}_2\text{O}$, ihr Calciumsalz $2\text{H}_2\text{O}$, ihr Silbersalz ist ein wasserfreies, amorphes Pulver. Der aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellte Methyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$, bildet glasglänzende, bei 62° schmelzende Prismen. — *m*-Benzhydrylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus der Benzoylbenzoësäure mittelst Natriumamalgam dargestellt, ist etwas leichter in Wasser löslich, krystallisirt in seideglänzenden Nadelchen und schmilzt bei 121° . Ihr Natriumsalz enthält $4\text{H}_2\text{O}$, die es bei $160 - 180^{\circ}$ abgibt, ihr Calciumsalz enthält $5\text{H}_2\text{O}$ und ist sehr leicht löslich, ihr Silbersalz ist ein weisses, in heissem Wasser etwas lösliches Krystallpulver und enthält $1\text{H}_2\text{O}$. — Durch weitere Reduktion der Benzhydrylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure bei 170° wurde die Benzylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gewonnen, welche schwer löslich in kaltem Wasser ist, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt und bei $107 - 108^{\circ}$ schmilzt. Ihr leicht lösliches Calciumsalz enthält $1\text{H}_2\text{O}$, ihr Baryumsalz $4\text{H}_2\text{O}$, ihr Silbersalz ist wasserfrei.

Erwähnt zu werden verdient, dass bei direkter Oxydation des Benzyltoluols zu Benzoylbenzoësäure die Ausbeute recht unbefriedigend ist, dass sie aber bis 92 pCt. der berechneten Menge steigt, wenn man den Kohlenwasserstoff durch Behandeln mit Brom in der Hitze zunächst in Bromid überführt und dieses der Oxydation unterwirft.

Ferner entsteht *m*-Benzylbenzoësäure auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Brom-*m*-toluylsäure. Andere, vom Verfasser studirte Darstellungsweisen dieser Säuren lieferten ungenügende Resultate.

Pinner.

Ueber das verschiedene chemische Verhalten aromatischer Diamine von Eugen Lellmann (*Ann.* 221, 1—34). Dem vom Verfasser in diesen Berichten bereits Mitgetheilten ist hinzuzufügen »die Einwirkung von Senfölen auf Diamine«. Die durch Vereinigung der Senföle mit den Diaminen sich bildenden, gemischten Thioharnstoffe verhalten sich verschieden beim Erhitzen. Die aus Metadiaminen entstehenden Harnstoffe schmelzen unzersetzt, die aus Ortho- und Paradiaminen zersetzen sich dabei in zwei verschiedene Thioharnstoffe. So entsteht aus Phenylsenfölen und Toluylendiamin ein »Diphenylmeta-paratoluylendithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, als eine in Warzen krystallisirende Substanz, die beim schnellen Erwärmen bei 150° schmilzt, aber ein Sublimat entstehen lässt, während der Rückstand wieder fest wird und nun erst bei circa 260° schmilzt. Wie ein Versuch mit grösseren Mengen Substanz lehrte, ist das Sublimat nichts anderes als Diphenylthioharnstoff, welcher entgegen den

früheren Angaben erst bei 150.5° schmilzt, während der Rückstand nach dem Umkrystallisiren bei 275° schmilzt und Toluylen-thioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, ist.

Der aus Toluylendiamin und Aethylsenföl entstehende »Diäthylmetaparatoluylendithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, welcher in kleinen Warzen anschießt, schmilzt bei 149° , erstarrt bei 153 , um bei circa 270° wieder zu schmelzen. Dabei zersetzt er sich in bei $77-78^{\circ}$ schmelzenden Diäthylthioharnstoff und in Toluylen-thioharnstoff. Auch der aus Toluylendiamin und Allylsenföl sich bildende »Diallylmetaparatoluylendithioharnstoff« schmilzt bei 150° und erstarrt wieder bei 153° , indem er sich in flüssigen Diallylthioharnstoff und Toluylen-thioharnstoff zersetzt.

Der aus Metaphenyldiamin und Allylsenföl entstehende »Diallylmetaphenyldithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, der in kleinen Würzchen krystallisirt, schmilzt bei 105° und zersetzt sich in keiner Weise selbst bei 150° . Dagegen zeigt der aus Paraphenyldiamin und Phenylsenföl entstehende »Diphenylparaphenyldithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, dieselben Zersetzungserscheinungen wie die obigen Verbindungen. Er krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt im Haarröhrchen bei 230° , nicht aber im Kölbchen, und zersetzt sich dabei in Diphenylthioharnstoff und Paraphenylen-thioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, eine in allen Lösungsmitteln unlösliche, bei 270° schmelzende Substanz, die unter grosser Zersetzung sublimirt und dann bei 279° schmilzt. Ebenso zersetzt sich der aus Allylsenföl und Paraphenyldiamin sich bildende »Diallylparaphenyldithioharnstoff«, indem er bei 200° unter Gasentwicklung schmilzt.

Pinner.

Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol und Kresol von A. Genther (*Ann.* 221, 55—59). Verfasser hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol neben wenig Phenylmercaptan und Phenylsulfid hauptsächlich Triphenylphosphat und Benzol entsteht nach der Gleichung: $8\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{P}_2\text{S}_3 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Die analogen Produkte entstehen beim Erwärmen von Kresol mit Phosphortrisulfid. Pinner.

Einige Bemerkungen über Benzochinon von O. Hesse (*Ann.* 220, 365—367). Verfasser wendet sich gegen die Annahme von Scheid (s. diese Berichte XVI, 1684), dass im Chinon ein Hydroxyl befindlich sei, weil Chloracetyl mit Chinon Salzsäure entwickle. Zugleich erwähnt er, dass durch eine wässrige Natriumacetatlösung Chinon allmählich in der Kälte, rasch beim Erwärmen unter tiefer Färbung und Abscheidung brauner Flocken in Hydrochinon übergeführt werde.

Pinner.

Zur Kenntniss der Azyline von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. für Chem.* 4, 788—799). Die von den Verfassern durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Aminbasen erhaltenen und als Azyline bezeichneten Stickstoffverbindungen (vergl. *diese Berichte* XVI, 1415) sind weiter untersucht worden. Durch Erhitzen des Diäthyl-anilinazylius (s. daselbst 1417) mit Jodmethyl auf 100° wird das Azylin in das Dijodmethylat des Dimethyldiäthylparaphenylendiamins, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot 2 CH_3J$, zerlegt. Letzteres bildet vierseitige, bei 218° schmelzende Prismen, die mit Cadmiumjodid, Sublimat und Jodkalium gut charakterisirte Doppelsalze liefern (untersucht wurde das Salz $C_{14}H_{26}N_2J_2 \cdot CdJ_2$), sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und durch Silberoxyd in das Hydrat übergeführt werden. Das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{26}N_2Cl_2 \cdot Pt + Cl_4$, bildet orangerothe Kryställchen, das Gold-doppelsalz, $C_{14}H_{26}N_2Cl_2 \cdot 2 AuCl_3$, schwer lösliche, gelbe Blättchen, das Pikrat, $C_{14}H_{26}N_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbe, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen. Dasselbe Dijodmethylat wurde aus Diäthylphenylendiamin dargestellt. Das Dimethyldiäthylphenylendiamin selbst ist ein bei 263—265° siedendes Oel, das an der Luft sich bräunt und mit Oxydationsmitteln (Kupfersulfat, Kaliumchromat, Jod, Chlorkalk) eine tiefblaue Färbung giebt. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Diäthylanilinazylin Essigsäure und Oxalsäure, bei der Behandlung mit Salpetersäure Dinitrodiäthyl-anilin, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, orangerothe, bei 80° schmelzende Nadeln und ist identisch mit dem von Romburgh (*diese Berichte* XVI, 1496) beschriebenen Dinitrodiäthylanilin.

Durch Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin wurde das Methyldiphenylaminazylin, $C_{26}H_{24}N_4$, in gelben, bei 150° schmelzenden Krystallen erhalten. In analoger Weise wurde das Aethyldiphenylaminazylin, $C_{28}H_{28}N_4$, in rothen, bei 178° schmelzenden monosymmetrischen Tafeln dargestellt. Pinner.

Ueber die Rhizopogonsäure von A. C. Oudemans jun. (*Rec. trav. chim.* 2, 155—159). Mit obigem Namen bezeichnet Verfasser eine Substanz, welche ihm aus F. A. Hartsen's Nachlass unter der Aufschrift »Rhizopogonin (unrein) aus dem Schwamm Rhizopogon provençal« übergeben ist (vgl. Hartsen, *Neue chem. Unters.*, Nordhausen, 1875). Das von Hartsen untersuchte Rhizopogonin stammte aus Rhizopogon rubescens, und ist mit der übergebenen Substanz anscheinend identisch. Verfasser hat letztere mit Alkohol gereinigt und schöne alizarinähnliche, nach dem Trocknen etwas mehr orangefarbene Krystalle erhalten; sie sind sehr löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und siedendem Alkohol; lösen sich zu $\frac{1}{49.2}$ Theilen in Alkohol von

90.3 pCt. bei 16°, werden von fixen oder siedenden kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe gelöst, schmelzen bei 127° und enthalten 75.7—76.4 pCt. und 8.5 pCt. H ($C_{14}H_{18}O_2?$, $C_{20}H_{26}O_3?$). Ein dunkelviolettes, krystallinisches Kalisalz enthält 7.6 pCt. K ($C_{29}H_{35}KO_4$ verlangt 8.4 pCt); daneben wurden noch andere, zum Theil wasserhaltige Salze mit verschiedenem Kaligehalt beobachtet.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 2, 179—180). Strychnin wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Kali bis zur beginnenden Trübung versetzt, im Wasserbad erwärmt und mit einer Lösung von 8 Theilen Permanganat vermischt. Aus der filtrirten, eingeengten Flüssigkeit scheiden die Verfasser durch Salpetersäure ein Harz ab, neutralisiren das Filtrat mit Kali und erhalten auf Zusatz von Höllenstein ein Silbersalz. Dies giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Säure, welche in Soda gelöst, nach Filtration mit Säure abgeschieden und aus warmem Wasser umkrystallisirt krystallwasserhaltige Nadeln liefert; sie schmelzen unter Gasentwicklung bei 194—195°, lösen sich leicht in Alkohol, auch in Aether, weniger in Benzol und ergaben bei 100—110° getrocknet 52.3 pCt. C, 3.7 pCt. H und 6.8 pCt. N. Daneben tritt Ammoniak, Kohlen- und Oxalsäure auf. Die unvollständige Mittheilung ist durch Harriot's Publikation (*diese Berichte* XVI, 1881) veranlasst. (Vergl. auch Plugge, *diese Berichte* XVI, Heft 15).

Gabriel.

Ueber die wirksamen Stoffe der Andromeda Japonica Thunb. von J. F. Eykman (durch *Rec. trav. chim.* II, 99—102, 200—202 aus *N. Tijdschr. v. pharm. Nederl.* van Haaxman en Legebeke 1883, 70 und 236). Aus der mit Chloroform erschöpften Lösung (vgl. *diese Berichte* XVI, 429) hat Verfasser ein Glycosid, Asebotin, $C_{24}H_{28}O_{12}$, isolirt, indem er sie mit Bleiacetat fällte und das entbleite Filtrat eindampfte. Die Substanz bildet gereinigt farblose Nadeln, die sich wenig in absolutem Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und kaltem, leicht in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol lösen; die wässrige Lösung ist neutral und schmeckt bitter; es schmilzt bei 147.5°, hat die Dichte 1.356 bei 16°, ist nicht ausgesprochen giftig, wird in feuchtem Zustand durch Ammoniakgas braunroth, löst sich in dünnen Laugen und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden; mit Säuren erhitzt zerfällt es in Asebogenin, $C_{18}H_{18}O_7$, und Glycose gemäss der Gleichung $C_{24}H_{28}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{18}O_7 + C_6H_{12}O_6$.

Der alkoholische Auszug der trockenen Andromedablätter scheidet mit dem doppelten Volumen Aether versetzt, einen braunen Syrup (A) ab; wird die alkoholisch-ätherische Lösung eingedunstet, so fällt eine gelbe Substanz aus, aus welcher durch Umkrystallisiren aus dünnem Alkohol Aseboquercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$, und ein dem Querci-

180*

trin ähnlicher Körper sich isoliren lassen; letzterer (gefunden $C = 54.7$ pCt., $H = 4.3$ pCt.; berechnet für $C_{36}H_{38}O_{20}$ $C = 53.7$, $H = 4.8$ pCt.) scheint noch Quercetin zu enthalten, löst sich etwas leichter in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung etwas schwächer als es Quercetin thut; seine alkalische Lösung wird durch Schwefelsäure nicht getrübt und bildet schon in der Kälte sehr deutlich Paracarthamin. Der Syrup A verwandelt sich, wenn man ihn in wenig Wasser löst und dann viel Wasser zusetzt, in eine hellrothbraune Masse, Asebofascin, $C_{18}H_{18}O_8$, deren alkoholische Lösung mit Salzsäure erhitzt, sich tiefrothbraun färbt und auf Wasserzusatz einen violetten Körper, Asebo purpurin ($C = 63.95$, $H = 4.73$ pCt.) abscheidet. — Asebotin und Asebotoxin geben weder in saurer noch alkalischer Lösung Paracarthamin. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Chinovinsäure, des Chinovins und des Chinovits von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim.* 2, 160 bis 178). Die vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmen bis auf einige wichtige Punkte mit denjenigen von Liebermann und Giesel (*diese Berichte* XVI, 926) überein.

Die untersuchte Substanz bestand lediglich aus α -Chinovin, denn die concentrirte alkoholische Lösung schied niemals Krystalle ab, und das specifische Drehungsvermögen betrug $(\alpha)_D = +58.9^\circ$ respektive $+59.2^\circ$ (nach Liebermann und Giesel $+56.6^\circ$). Zur Spaltung des Chinovins (nach dem Verfasser $C_{39}H_{64}O_{11}$) in Chinovinsäure und einen Zucker, den Verfasser Chinovit nennt, wird eine alkoholische Chinovinlösung mit verhältnissmässig wenig Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt. Die Analysen der Chinovasäure gaben einen etwas höheren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ($C = 72.7$, $H = 9.5$ pCt.; Liebermann und Giesel fanden 72.5 resp. 9.4 pCt.), darnach scheint die Formel $C_{33}H_{50}O_6$ annehmbarer als $C_{38}H_{48}O_6$; das specifische Rotationsvermögen der Säure $(\alpha)_D$ wurde zu $+86.8^\circ$ resp. $+87.8^\circ$ gefunden. Zur Isolirung des Chinovits, $C_6H_{12}O_4$, sättigt man die Lösung, aus welcher sich die Chinovasäure abgesetzt hat, mit Natrium- oder Barythydrat, dampft ein, extrahirt den Rückstand mit Aetheralkohol, verdunstet den Extrakt, versetzt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und entfärbt die Lösung, dampft sie zu einem Syrup ein, entzieht demselben durch kalten Aether eine kleine Menge Chinovits, verdunstet und gewinnt einen zuweilen ganz farblosen, aschenfreien Syrup; der Chinovit hat das specifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 60.5^\circ$ (Liebermann und Giesel fanden $+78.1^\circ$). Beim Uebergiessen von Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sich 2.7 resp. 2.9 pCt. (ameisensäurehaltigen?) Kohlenoxyds, d. h. annähernd 1 Molekül Gas auf 2 Moleküle Säure; behandelt man die Lösung mit starkem Alkohol und versetzt so lange mit Wasser

als keine bleibende Fällung eintritt, so scheidet sich beim Stehen der Mischung Chinochromin aus (welches auch bei der Oxydation der Chinovasäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu entstehen scheint); einmal wurde auch eine, in Alkohol schwer lösliche, krystallinische Substanz, Chinoven, (C = 89.5, H = 9.8 pCt.; $C_{32}H_{12}$?) beobachtet. Fällt man die Lösung, aus welcher sich Chinochromin abgeschieden hat, mit Wasser und behandelt die Fällung mit Soda, so geht ein Natronsalz in Lösung, welches in reinem Zustande Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{25}NaO_4 + 3H_2O$ darstellt und auf Säurezusatz einen schleimigen Niederschlag giebt, der bei 110° getrocknet die Formel $C_{16}H_{26}O_4$ (oder verdoppelt) besitzt und Aponovsäure genannt wird. Endlich bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure ein in Soda unlösliches, möglicher Weise zum Theil aus Novasäure bestehendes Harz. Gabriel.

Weitere Bemerkungen über den Bitterstoff aus Hymenodictyon excelsum von W. A. H. Naylor (*Pharm. Journ.* 1883, 14, 311—312). Man erhält das Alkaloïd, Hymenodictyonin, aus der genannten Pflanze, wenn man deren fein gepulverte Rinde mit $\frac{1}{4}$ Theil Kalk vermischt, mit Wasser zu einem Brei anrührt, denselben bei gelinder Wärme trocknet, mit Chloroform extrahirt, den Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt und die Säurelösung mit Natron füllt; die Substanz ist rahmfarben, wird an der Luft deutlich gelb, schliesslich hellbraun, schmeckt bitter, ist leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, wenig in Petroleumäther löslich, beginnt bei 66° zu schmelzen, löst sich in Säuren, bildet aber keine krystallisirbaren Salze, ihre Lösung in Eisessig giebt mit Rhodankalium rothgelbe Tropfen, in schwach sauren Lösungen erzeugt Bromwasser eine hellgelbe Fällung. Die Analysen der Base und ihres Platinsalzes (körnig, gelb bis rothgelb) führen zur Formel $C_{24}H_{40}N_3$. Genuss der Base erregte Röthe im Gesicht, Schwindel und Kopfweh. Neben dem Alkaloïd findet sich eine ebenfalls bitter schmeckende, in mikroskopischen, glimmerartigen Blättchen auftretende, farblose, merklich in heissem Alkohol, aber nicht in Aether, Chloroform, leicht in verdünnten Säuren lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{25}H_{49}O_7$. Gabriel.

Anwendung von Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 323). Alizarin und Purpurin können aus Garancin gewonnen werden, wenn dasselbe mit kalt gesättigter Boraxlösung erwärmt wird. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure, Salzsäure oder concentrirter Essigsäure gefällt und der Niederschlag anhaltend mit concentrirter Alaunlösung gekocht. Während des Erkaltes der nochmals filtrirten Lösung scheidet sich Alizarin und aus dem Filtrat auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Purpurin aus.

Ebenso kann aus gepulvertem, mit Wasser ausgekochtem Sandelholz das Santalin durch warme Boraxlösung vollständig ausgezogen und aus der Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Der Niederschlag wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt oder durch Lösen in Natriumcarbonat und Ausfällen aus dieser Lösung gereinigt. Auch aus gepulverter Cochenille nimmt Boraxlösung einen durch Essigsäure fällbaren dunkelvioletten Farbstoff auf, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, also nicht mit gewöhnlichem Carmin identisch ist. Nach Abscheidung dieses Farbstoffes liefert die essigsaure Boraxlösung mit Bleisalzen Niederschläge, aus welchen bei weiterer Verarbeitung Carmin gewonnen wird.

Witt.

Physiologische Chemie.

Versuche über die Respiration des Hühnerembryo in einer Sauerstoffatmosphäre von Robert Pott (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 81, 268—279). Abweichend von unbefruchteten schieben befruchtete Eier in einer Sauerstoffatmosphäre bei 37—39° mehr Kohlensäure aus als in der Luft (vergl. Pott und Preyer, *diese Berichte* XV, 2385). Die Entwicklung der in Sauerstoff athmenden Embryonen zeigte sich unbeeinflusst; die Haut und die Amniosflüssigkeit derselben war rothgefärbt (Baudrimont und Martin-Saint-Ange, *Ann. chim. phys.* [3] 21, 235; 1847).

Herter.

Ueber eine neue Methode, die physiologische Oxydation zu messen, und über den Einfluss der Gifte und Krankheiten auf dieselbe von M. Nencki und N. Sieber, unter Mitwirkung von Breziński (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 81, 319—349). Wird Benzol in den Organismus eingeführt, so wird bekanntlich ein Theil desselben zu Phenol oxydirt, ein anderer nach Nencki und Giacosa (*diese Berichte* XIII, 2001) zu Brenzkatechin und Hydrochinon, ein dritter verdampft wahrscheinlich unverändert. Das nach Einführung bestimmter Mengen Benzol in den Harn der nächsten Tage übergehende Phenol wurde von den Verfassern gewichtsanalytisch bestimmt; die angegebenen Titrirmethoden eignen sich namentlich nicht für Kaninchenharn, wegen der darin vorkommenden Nitrate. Das ausgeschiedene Phenol entspricht bei Kaninchen bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ des aufgenommenen Benzols, bei Hunden meist weniger als $\frac{1}{7}$; es unterliegt individuellen Schwankungen, bleibt aber für dasselbe Individuum auch bei sehr wechselndem Ernährungszustand ziemlich constant. Tödliche Phosphorvergiftung hebt das Oxydations-

vermögen für Benzol auf, Vergiftung mit Kupfer- und Platinsalzen setzt dasselbe herab (Hess in Luchsinger's Laboratorium, für Kupfersalze von Breziński bestätigt), ebenso wirkt Anaesthetisirung durch Aether, Chloroform, Chloralhydrat; Arsensäure und arsenige Säure schwächen dasselbe nicht. Nach Schmiedeberg (*diese Berichte* XV, 255) erfolgt obige Oxydation stets gleichzeitig mit Synthesen (Paarung mit Schwefelsäure oder Glycuronsäure); dieser Anschauung scheint die Beobachtung der Verfasser zu widersprechen, dass weder Phosphorvergiftung noch Aethernarkose die Bildung gepaarter Schwefelsäure nach Einführung von Phenol bei Kaninchen herabsetzt. In einigen an normalen Menschen angestellten Versuchen wurde aus 2 g Benzol 0.616 bis 0.915 g Phenol gebildet; bei verschiedenen Krankheiten wurden ähnliche Werthe erhalten, bei Pseudohypertrophie der Muskeln dagegen nur 0.4335, bei Leukämie nur 0.125 g. Für Verminderung der Oxydation bei Leukämie spricht auch das reichliche Auftreten der Xanthinkörper im Harn. Nach Fütterung eines Hundes mit salzsaurem Xanthin (1 g) ging dasselbe nicht in den Harn über, auch war die Harnstoffausscheidung nicht vermehrt.

Herter.

Ueber die Verschiedenheiten des Eiereiweisses bei befiedert geborenen (Nestflüchter) und bei nacktgeborenen (Nesthocker) Vögeln. Ueber die Verhältnisse zwischen dem Dotter und dem Eiereiweiss von J. Tarchanoff (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 81, 368—376). Das Eiweiss der meisten Nesthocker bleibt beim Kochen durchsichtig und gallertig; dieses Verhalten scheint auf einer stärkeren Alkalescenz zu beruhen. Auf Zusatz von Neutralsalzen oder von Säuren nimmt dasselbe die Eigenschaften des Eiweiss der Nestflüchter (Hühner) an, auch in Folge der Bebrütung, durch eine Einwirkung des Dotters, welche in Entwicklung von Säure, vielleicht von Glycerinphosphorsäure zu bestehen scheint. — Der Eileiter bildet Eiweissshüllen auch um Fremdkörper, welche in denselben eingeführt werden.

Herter.

Analytische Chemie.

Ein Indicator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direkt anzeigt von A. Gawalowski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 397). Alkoholische Lösungen von Phenolphthaleïn und Methylorange (Dimethylanilinorange) gemengt bilden einen Indicator, der durch einen Tropfen Normalsäure rosaroth, durch einen Tropfen Alkali tiefroth gefärbt wird. Ist aber genau der Neutralisationspunkt getroffen, so erscheint die Lösung hell

citronengelb. Dieser Indicator ist demnach zur Controlle von Normallösungen sehr brauchbar. Die gemischten Farbstofflösungen bleiben etwa 5 Tage empfindlich. viii.

Zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 391). Die Methode der Gehaltsbestimmung von Jodkalium in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid giebt unrichtige Resultate, insofern der Titer des Jodkaliums gegen Sublimatlösung mit der Verdünnung steigt. Nach Carles (*Pharm. Centralhalle* 23, 618) beruht dies auf einer Dissociation des Jodquecksilberjodkaliums und soll durch Anwendung von 17 proc. Alkohol als Lösungsmittel vermieden werden können. Versuche des Verfassers zeigen, dass auch in diesem Falle mit der Verdünnung wechselnde Zahlen erhalten werden, besonders aber, dass die Temperatur auf das Eintreten der Endreaktion einen grossen Einfluss ausübt, so dass auch in dieser Form die Methode nicht brauchbar ist. viii.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern von S. Kjeldahl (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 366 bis 382). Das Princip der neuen Methode besteht darin, die betreffende Substanz einige Zeit mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure nahe liegende Temperatur zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit überschüssigem, trockenem, pulverigem Permanganat zu oxydiren. Der Stickstoff der organischen Verbindungen wird vollständig in schwefelsaures Ammoniak übergeführt und das Ammoniak nach Uebersättigung der Lösung mit Natron überdestillirt. Die Details der Methode müssen im Original nachgesehen werden. Die Uebereinstimmung der nach dieser und nach Will-Varrentrapp's Methode gefundenen Zahlen ist eine befriedigende. Sie ist für alle organischen Substanzen anwendbar mit Ausnahme einiger Alkaloide, wie z. B. des Chinins und derjenigen Verbindungen, welche den Stickstoff in Form flüchtiger Säuren enthalten. viii.

Ueber Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten von E. Bosshard (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 239—347). Zur Bestimmung des Ammoniaks nach Schlösing's Methode oder durch Destillation mit Magnesia lassen sich Asparagin- oder Glutaminhaltige Pflanzenextrakte direkt nicht verwenden, weil in diesem Falle zu hohe Zahlen erhalten würden.

Annähernd richtige (etwas zu niedrige), Zahlen findet man, wenn die Extrakte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt werden, der Niederschlag anfangs mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen wird und das Filtrat nach Ausfällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit Magnesia unter Zusatz von etwas Blei-

glätte destillirt wird. Am besten fällt man die angesäuerten Extrakte mit überschüssiger Phosphorwolframsäure, filtrirt nach 1–2 Stunden und destillirt den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Magnesia.

Zur Darstellung der Extrakte aus getrockneten Pflanzen verwendet man am besten kaltes Wasser und vermeidet längeres Eindampfen, wodurch Zersetzung des Asparagins und Glutamins bewirkt werden könnte.

Bei Gegenwart von flüchtigen Alkaloiden, Methylamin, Trimethylamin u. s. w. ist die Ammoniakbestimmung nach diesen Methoden natürlich unmöglich. Will.

Ueber das Mitfallen von Glucose beim Fällen mit Blei hat P. Lagrange (*Compt. rend.* 97, 857) Versuche angestellt. Um nämlich im Rohrzucker den Gehalt an krystallisirbarem Zucker u. s. w. zu finden, wird die Lösung desselben mit Bleisubacetat versetzt und das Filtrat auf sein Polarisationsvermögen und seine reducirende Kraft gegenüber alkalischer Kupferlösung geprüft. Verfasser hat gefunden, dass dadurch starke Irrthümer begangen werden können, da der Bleiniederschlag einen Theil der Glucose mit niederreisst, dass man daher die Menge der Glucose in der nicht mit Bleiessig versetzten Lösung bestimmen müsse. Pinner.

Zur Untersuchung von Zucker (*Dingl. Journ.* 250, 133–166). Nach A. Vivien (*Sucrerie indigène* 1883, 21, 3) wird die Glycose im Zucker calorimetrisch wie folgt bestimmt: wenn 10 g des fraglichen Zuckers, in 200 g Wasser gelöst, mit 10 ccm einer Kupferlösung, welche 10 mg Glycose entsprechen, versetzt und aufgeköcht, beim Stehen Entfärbung und rothen Niederschlag zeigen, so enthält der Zucker mindestens 0.1 pCt. Glycose, welche wie üblich bestimmbar ist; tritt keine Entfärbung ein, so vergleicht man die beim Aufkochen des Gemisches eingetretene Veränderung mit 10 gleich behandelten Glycoselösungen, welche 1–9 mg desselben enthalten. — Nach K. Zulkowsky (*Ber. österr. chem. Ges.* 1883, 39) eignet sich die optische Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker nur bei bedeutenderem Gehalt an letzterem, weil die specifische Drehkraft dieses Zuckers gering ist; Verfasser hat nach den a. a. O. entwickelten Formeln die Invertzuckermenge berechnet, welche 1° der Saccharimeter (Soleil, Ventzke, Wild) für die Temperaturen von 15–22° anzeigt. Zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohr-Zucker wird zuerst der Saccharosegehalt durch Polarisation ermittelt, dann der an Invertzucker. Verfasser giebt eine Tabelle, welche aus der Menge des abgeschiedenen Kupfers (nach Reduktion des Oxydals) den Betrag an Invertzucker ersehen lässt, wenn durch eine Vorprobe das Verhältniss zwischen Rohr- und Invertzucker annähernd ermittelt ist. Gabriel.

Ueber den Nachweis von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten von E. Schulze (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 325—328). Ein zweckmässiges Verfahren zum Nachweis des Glutamins und Asparagins lässt sich auf die Fällbarkeit dieser Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd gründen. Man versetzt die zu prüfenden Extrakte mit Bleiessig, filtrirt und fügt dem Filtrat eine nicht zu saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu. Den ausgewaschenen Niederschlag zersetzt man durch Schwefelwasserstoff.

Das Filtrat wird, wenn eins dieser Amide oder ein Gemenge beider vorhanden ist, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak entwickeln und wird direkt und nach Neutralisation Kupferoxydhydrat mit tiefblauer Farbe lösen.

Ausbleiben dieser Reaktion ist ein Beweis der Abwesenheit beider Amide. Da aber andere in den Extrakten enthaltene, noch nicht untersuchte Stoffe ähnliche Reaktionen zeigen können, ist zum sicheren Beweis des Vorhandenseins dieser Substanzen die Reindarstellung derselben oder wenigstens der Asparaginsäure und Glutaminsäure erforderlich.

VIII.

Ueber den chemischen Charakter des violetten Farbstoffes im Mutterkorn sowie dessen Nachweis im Mehle von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 319). Nach kurzer Angabe der Reaktionen, welche die wässrige oder schwach alkoholische Lösung des Farbstoffes mit den gewöhnlichen Reagentien zeigt, wird folgende Methode als die beste zum Nachweis des Mutterkorns im Mehle angegeben. Man versetzt mit dem 10—15fachen Gewicht Spiritus (35—40 proc.) und einigen Tropfen Ammoniak, bei 30—40°, filtrirt und fällt mit Bleiessig. Der abgepresste Niederschlag wird mit gesättigter Boraxlösung digerirt unter Vermeidung einer längeren Einwirkung bei höherer Temperatur. Die Boraxlösung nimmt den Farbstoff mit violetter Farbe auf und lässt ihn auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure als dunkelblaue Flocken wieder ausfallen. Nach dieser Methode lassen sich noch 0.05 pCt. Mutterkorn im Mehle nachweisen.

VIII.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

M. Nahsen in Schönebeck a. d. Elbe. Verfahren zur Bearbeitung des Kainits. (D. P. 24744 vom 29. Mai 1883. Zusatz zu D. P. 10772.) Nach dem Patent No. 10772 (Bd. XIII, S. 1892) geschieht die Verarbeitung des Kainits dadurch, dass derselbe durch Glühen zersetzt wird einerseits in entweichende Salzsäure und Wasser, andererseits in einen festen, aus Magnesia, Kaliummagnesiumsulfat und beigemengtem Steinsalz bestehenden Rückstand. Dieses Verfahren wird insofern abgeändert, als der Kainit bis zum Schmelzen erhitzt wird. Das Chlormagnesium im Kainit zersetzt sich dann bedeutend schneller und bei genügend lange fortgesetztem Glühen findet eine Zersetzung des beigemengten Chlornatriums durch das Magnesiumsulfat des Kainits in Salzsäure, Magnesia und Natriumsulfat statt. Diese Reaktion kann durch Zusatz von Magnesiumsulfat beschleunigt und vervollständigt werden.

Holbrook Gaskell jr. und Ferdinand Hurter in Widnes. Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat. (D. P. 24490 vom 31. December 1882.) An Stelle des von Carey zur Fabrikation von Natriumbicarbonat benutzten Monohydrates nehmen die Erfinder das wasserfreie Natriumcarbonat zum Ausgangspunkt der Fabrikation und unterwerfen dasselbe der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf. (Vgl. S. 1514.)

C. Buttenstedt in Dürrenberg. Vorrichtung zur Verdampfung von Salzsoole durch Sonnenstrahlen. (D. P. 23413 vom 23. November 1882.) Grosse versilberte Spiegel, die horizontal und vertikal beweglich sind, reflektiren die Sonnenwärme auf die zu verdampfende Soole.

Chemische Fabrik Griesheim. Fabrikation von Schwefelsäuremonohydrat aus englischer Schwefelsäure. (D. P. 24402 vom 11. Januar 1883.) Schwefelsäure von 98 pCt. H_2SO_4 bis zur Concentration der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure wird durch Abkühlung auf 0° und Eintragen einiger Krystalle Monohydrat zur Krystallisation gebracht. Die Mutterlauge wird durch Abtropfen, Ausschleudern und dergleichen abgeschieden. Durch Verflüssigung und nochmalige Krystallisation des Monohydrates wird ein noch reineres Produkt erzielt.

Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln. Verfahren, flüssige Mineralsäuren durch Kieselguhr in trockene Form zu bringen und dieselben hierdurch leicht transportabel zu machen. (D. P. 24748 vom 3. Juni 1883.) Eine Mischung von 4 Theilen Säure und 1 Theil Kieselguhr giebt eine teigförmige und in Fässern leicht transportable Masse, welche für gewisse Zwecke, z. B. Schwefelsäure für Petroleumraffinerie und Darstellung von Kohlensäure für Mineralwasser, direkt verwendet werden kann, ohne dass es nöthig wäre, die Säuren von der Kieselguhr zu trennen. Für andere Zwecke lässt sich der beschriebene Säureteig leicht auslaugen und, wenn diese Auslaugung systematisch geschieht, daraus eine Säure von genügender Concentration gewinnen, während die verbleibende Kieselguhr nach dem Trocknen wieder für gleiche oder andere Zwecke, z. B. Dynamit, Dampfrohrumhüllungen, Gasreinigung u. s. w. verwendet werden kann.

Peter Römer in Elberfeld. Neuerungen in der Herstellung des sauren chromsauren Kaliums. (D. P. 24694 vom 10. December 1882.) Die theueren Kaliumsalze sollen theilweise durch Natriumsalze ersetzt werden. Fein gemahlene Chromerz (100 Theile) wird mit 150 Theilen Kalk, 40 Theilen Potasche und 30 Theilen Soda in geeigneten Verhältnissen gemischt und in Flammenöfen oxydirt, bis kein Chromerz mehr vorhanden ist. Durch Auslaugen der Schmelze, wobei man einen Zusatz von löslichen Kaliumsalzen, falls es erforderlich ist, macht, erhält man Laugen, die chromsaures Natrium und chromsaures Kalium enthalten und welche durch Eindampfen auf 30 bis 40° B. gebracht werden. Beim Ansäuern der erkalteten Laugen mit der nach der Formel



erforderlichen Menge Schwefel- oder Salzsäure scheidet sich saures chromsaures Kalium aus, während das schwefelsaure Natrium in Lösung bleibt. Potasche und Soda können durch alle löslichen Kalium- und Natriumverbindungen ersetzt werden.

Romuald Ziomezynski in Neustadt-Magdeburg. Verfahren zur Reinigung der durch Zersetzung von Erdsulfaten erhaltenen alkalischen Erden von in denselben eingeschlossenen Erdsulfiden. (D. P. 24696 vom 24. Februar 1883; Zusatz-Patent zu D. P. 20276; vgl. Bd. XV, S. 3102.) Um die Einschlüsse von Erdsulfiden vollständig zu zersetzen, wird die Reaktionsmasse, sowie sie aus dem Ofen kommt, in eine Retorte gebracht, etwa ähnlich den Gasretorten, und daselbst einem Strom von gesättigtem oder überhitztem Dampf unter gleichzeitiger Erwärmung von aussen ausgesetzt; Schwefelwasserstoff entweicht, und die alkalischen Erden bleiben in der Retorte zurück. Sind jedoch grössere, knollige Sulfideinschlüsse vorhanden, so löst man

die Masse in Wasser auf, dampft ein und erhält nun durch Umkry-
stallisiren ein inniges Gemisch der alkalischen Erden und Sulfide.
Dieses bringt man in einen Thurm mit Siebboden, welcher etwa bis
zur halben Thurmhöhe mit Koks beschiekt ist und in welchen ge-
sättigter oder überhitzter Dampf geleitet wird. Hierdurch werden
die Sulfide zum Theil in alkalische Erden übergeführt, zum Theil
gehen sie in Lösung in das Condensationswasser und werden mit
demselben abgeführt. Ueber der Kokssäule sollen schliesslich die
alkalischen Erden vollkommen rein und von der Zusammensetzung,
entsprechend der Formel $Ba(HO)_2 + 3H_2O$ etc. zurückbleiben.

Steffens in Mühlberg a. E. Gewinnung des Ammoniaks
aus dem Alkohol der Melasse - Entzuckerungsfabriken.
D. P. 24549 vom 5. April 1883. (Zusatz zu D. P. 23594 vgl. S. 2701)
Statt der früher verwendeten Schwefelsäure beansprucht der Erfinder
jetzt auch die Benutzung von Kohlensäure, schwefliger Säure, Phos-
phorsäure, der Alkalibisulfate und sauren phosphorsauren Kalk für
den angegebenen Zweck.

Emil Meyer in Berlin gewinnt bei Herstellung von Papier-
stoff als Nebenprodukt Strontiumoxyd. (D. P. 24669 vom
5. Mai 1883.) Der Papierstoff wird durch Kochen der Pflanzenstoffe
(Holz u. s. w.) mit Laugen von Schwefelstrontium hergestellt, aus
denen durch Behandlung mit Kohlensäure das Carbonat gewonnen
wird, welches zur Umwandlung in Strontiumoxyd dient.

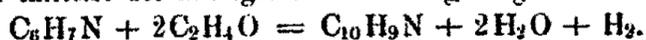
R. P. Herrmann in Berlin. Darstellung von Zink au
elektrischem Wege. (D. P. 24682 vom 24. April 1883.) Das Ver-
fahren besteht darin, das Zinksulfat mit Hilfe eines schwefelsauren
Alkalis oder Erdalkalis in ein Doppelsalz zu verwandeln und aus
diesem, anstatt aus dem Doppelcyanide, dessen Herstellung aus Zink-
sulfat umständlich und kostspielig ist, das Zink durch den elektrischen
Strom abzuscheiden.

Huntington in London. Legirungen. (Engl. P. 5399 vom
13. November 1882.) Der geschmolzenen Kupferlegirung wurden
2 bis 5 pCt. Siliciumeisen, welches auch geringe Mengen Mangan,
Wolfram u. s. w. enthält, zugesetzt.

Bernhard Hess in Bayreuth. Herstellung künstlicher
Steine. (D. P. 24541 vom 24. September 1882.) Serpentin, Feld-
spath, Glimmer, Quarz und Thon werden fein gemahlen, gut mit ein-
ander gemischt, mit Wasser zu einem steifem Teig geknetet, geformt,
getrocknet und dann in starker Weissgluth gebrannt.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in
Berlin. Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinaldine

und der Methyl- und Aethyl-derivate derselben. (D. P. 24317 vom 19. August 1882.) Durch Erwärmen von Acetaldehyd mit den Salzen primärer aromatischer Amine werden die Chinaldine¹⁾ genannten Basen erzeugt, welche den Chinolinbasen nahe verwandt sind. Dieselben können in Hydroderivate sowie in Oxyderivate übergeführt werden, welche für die Farbenindustrie, sowie als antiseptische und antipyretische Mittel verwendbar sind. Der einfachste Vertreter dieser Basen, das aus Anilin und Aldehyd entstehende Chinaldin $C_{10}H_9N$, bildet sich mittelst der in folgender Gleichung ausgedrückten Reaktion:



Die auf diese Weise erhaltenen Chinaldine werden durch Behandeln mit Schwefelsäure, Schmelzen der gebildeten Sulfosäure mit Aetznatron und Aethyliren resp. Methyliren der entstandenen Hydroxyverbindung durch die Halogenverbindungen des Aethyls und Methyls in die entsprechenden Oxy-, Methoxy- und Aethoxychinaldine geführt. Diese letzteren werden aber auch direkt durch die Einwirkung von Aldehyd auf die Salze von Amidophenolen, Amidophenolmethyl- und Aethyläthern erhalten. — Durch Behandeln dieser Oxy-, Methoxy- und Aethoxychinaldine mit Reduktionsmitteln, am besten Zinn und Salzsäure, entstehen die entsprechenden Hydrobasen, die Oxy-, Methoxy- und Aethoxyhydrochinaldine. — Diese letzteren liefern mit Diazobenzolsalzen rothbraune, mit Benzoltrichlorid grüne Farbstoffe. Aehnliche Farbstoffe liefern auch die Chinaldine selbst, wie auch die Oxy-, Methoxy- und Aethoxy-Verbindungen derselben.

Carl Lortzing in Charkow. Herstellung von Asphaltmastix unter Benutzung von Wollfettschlammkuchen. (D. P. 24712 vom 6. April 1883.) Die aus den Abwässern der Wollwäschereien erhaltenen Fettschlammkuchen werden getrocknet und pulverisirt. Von diesem Pulver werden 95 Theile zu 15 Theilen Wollfett, das ebenfalls aus den Wollwaschwässern vor Abscheidung des Schlammes abgeschieden wird, und in einem Kessel bei 200° geschmolzen gehalten wird, zugesetzt. Dieser Masse können noch 100 pCt. Kalk oder ein anderes Füllmaterial zugesetzt werden. Nach einem andern, unter Umständen geeigneten Verfahren werden die Schlammkuchen in Kesseln der Einwirkung von Dampf von 5 Atmosphären ausgesetzt. Hierbei scheidet sich Wasser aus der Masse ab und dieselbe wird zäh.

C. Aschmann in Löwen. Herstellung eines Antisepticums, genannt »Antibakterid«. (D. P. 24366 vom 16. Juli 1882.) 338 Gewichtstheile Borax und 198 Gewichtstheile Traubenzucker werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird mit 124 Gewichtstheilen Borsäure versetzt und so weit eingedampft, dass sie beim Erkalten erstarrt.

¹⁾ Vgl. Doehner und v. Miller, Bd. XV, S. 3075.

W. E. A. Hartmann in Swansea. Filterpressen. (D. P. 24658 vom 27. Mai 1883.) Die mit Filtertüchern belegten Filterplatten bestehen aus hölzernen Rahmen und perforirten Einsätzen, die aus Glas, gebranntem Thon oder einem Gemisch von Schwefel und Cokspulver, Quarzsand oder dergleichen hergestellt sind, so dass sie von ätzenden Flüssigkeiten nicht angegriffen werden.

Nächste Sitzung: Montag, 26. November 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 26. November 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst Hr. Dr. Th. Schuchardt aus Görlitz, welcher der Gesellschaft einige grössere, von ihm hergestellte, vorzüglich gelungene Specimina krystallisirten Kaliums und Natriums vorlegt.

Hr. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 14. November 1883.

Im Anschluss daran bemerkt der Vorsitzende, dass der Bürgermeister von München, Hr. Dr. A. von Erhardt, von dem Beschlusse des Vorstandes, die Aussetzung eines Preises betreffend, alsbald in Kenntniss gesetzt worden sei. Laut einer diesbezüglichen Mittheilung des Hrn. von Erhardt habe der Beschluss des Vorstandes einerseits amtlich durch Strassenanschlag, andererseits durch Veröffentlichung in der Localpresse von München umfassende Verbreitung gefunden.

Der Vorsitzende sagt, auch wolle er nicht unerwähnt lassen, dass Privatnachrichten zufolge, welche er erhalten habe, Aussicht auf eine völlige Tilgung der schwarzen Flecke vorhanden sei, mit denen frevelnde Hände das Liebig-Denkmal in München besudelt haben.

Der Vorsitzende verliest eine Einladung des »Franklin Institut vom Staate Pennsylvania« zur Betheiligung an einer internationalen elektrischen Ausstellung zu Philadelphia, welche am 2. September 1884 eröffnet werden soll.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Professor W. C. Day, Annapolis Md.;

Professor H. H. Nicholson, Lincoln;

Hermann Tesmer, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Morris Loeb, Hegelplatz 2, Berlin (durch S. Gabriel und D. Stern);
- Richard Krüger,
Gustav Gottwald,
Georg Schüchner,
Emil Courrant,
Alfred Gallinek,
Paul Guckel, } chem. Laborator. der Universität
Breslau (durch V. v. Richter
und Ferd. Tiemann);
- Hermann Schmidt, Assistent in the Lab. of the Univers.
Cincinnati (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);
- Dr. Otto Schott, Jena (durch W. Preyer und H. Wichel-
haus);
- Paul Fritsch,
Paul Schillow,
Wilhelm Hess,
Dr. Karl Galle,
Adolf Feer,
Max König,
Carl Dünschmann, } chem. Laborator. d. Acad. München,
Arcisstr. 1 (durch Otto Fischer
und H. v. Pechmann);
- E. Babilon, } Chimistes à l'Usine Poirrier, rue des Pois-
sonniers, St. Denis près Paris (durch
C. Daboust, } G. de Bechi und Jos. Koechlin);
- Dr. med. B. Luchsinger, Professor der Universität Bern
(durch M. Nencki und W. Trzciński);
- August Blank, } chem. Laborator. d. K. Industrie-
schule, Nürnberg (durch
Heinrich Laubmann, } H. Kämmerer und Fr. Gramp).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Red. v. M. Nevole. VIII, No. 2.
140. Repertorium der technischen Journal-Literatur. Herausg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1882. Berlin 1883.
473. Bauer, A. Chemie und Alchemie in Oesterreich bis zum beginnenden XIX. Jahrhundert. Wien 1883.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 6. Liefg. Breslau 1883.
472. Wisser, John P. Chemical manipulations. Fort Monroe, Virginia 1883.
1526. Frantzel, Johannes. Ein Beitrag zur Kenntniss des normalen primären Hexylalkohols und seiner Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1527. Allihn, F. Die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Stärkemehl. — Eine Druckflasche zur Verzuckerung u. s. w. — Sep.-Abdr.

1528. Meldola, Raphael. Researches on secondary and tertiary Azocompounds. No. I. Sep.-Abdr.
 1529. Demel, W. Die Abwässer der Zuckerfabriken. Sep.-Abdr.
 1530. Müller, Rudolph. Ueber Leichenverbrennung. Sep.-Abdr.
 1531. Habermann, J. Ueber das Arbutin. — Ueber einige basische Sulfate. Sep.-Abdr.
 1525. Mixer, G. W. On some reductions with zink and ammonia. II. Sep.-Abdr.
 1532. Clarke, F. W. and O. T. Joslin. On some phosphides of iridium and platinum.
 1551. Warden, C. J. H. Notes on the seeds of the *Abrus precatorius*. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 14. November 1883.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1. Der Vorstand beschliesst mit Stimmeneinhelligkeit, die Summe von 1000 Mark an denjenigen zu zahlen, welcher den Urheber des an dem Liebig-Denkmal in München verübten Frevels der Behörde in der Weise zur Kenntniss bringt, dass er zur Bestrafung herangezogen werden kann.

2. Einen auf die chemische Nomenclatur bezüglichen Antrag des Hrn. F. W. Dafert in Wien glaubt der Vorstand zur Zeit nicht Folge geben zu sollen.

3. Ein Antrag des Hrn. M. Conrad auf besondere Paginirung der in den Berichten abgedruckten Referate wird zur Berathung in einer der nächsten Sitzungen des Vorstandes bestimmt.

4. Die erste Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1884 soll am Montag, den 14. Januar, stattfinden.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

496. Arthur Caim: Ueber die Einwirkung des Anilins auf Resorcin und Hydrochinon.

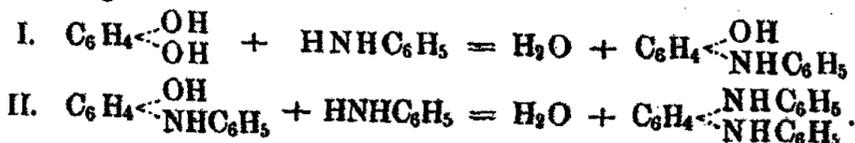
(Eingegangen am 9. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche der HHrn. Professoren V. Merz und W. Weith und im Anschluss daran im hiesigen Laboratorium vorgenommene Arbeiten ergeben, gelingt die Umwandlung der einwerthigen Phenole in primäre und secundäre Amine am Besten, wenn für die Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorzink oder Chlorcalcium, gesorgt wird.

Veranlasst durch die beiden Herren habe ich nun zwei mehrwerthige Phenole, das Resorcin und Hydrochinon, auf ihr Verhalten zunächst speciell zu Anilin geprüft.

Hier waren von vornherein viel zahlreichere Derivate als bei den einwerthigen Phenolen denkbar, da anzunehmen war, dass sich die Hydroxylgruppen successive durch stickstoffhaltige Radikale derselben oder verschiedener Art werden ersetzen lassen.

Auch war vorauszusehen, dass die intermediären Derivate den Charakter von Aminen und Phenolen vereinigen würden. Derart sollten Resorcin und Hydrochinon bei der Reaction mit Anilin unter dem Einflusse von wasserentziehenden Mitteln, folgende Reactionsphasen zeigen.



In der That lassen sich die in den Gleichungen ausgedrückten Reactionen experimentell durchführen. Besonders leicht erfolgt die Einwirkung des Anilins auf das Hydrochinon. Resorcin reagirt etwas schwerer. Die Bildung des Phenylendiaminderivates erfolgt nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Im Folgenden beschreibe ich die Derivate des Resorcins und Hydrochinons getrennt und hintereinander.

Derivate des Resorcins.

m-Oxydiphenylamin.

a) Darstellung aus Resorcin und Anilin mit Chlorcalcium.

b) Darstellung aus Resorcin und Anilin für sich allein.

a) Erhitzt man das Resorcin mit wasserfreiem Chlorcalcium und Anilin, so wird die eine Hydroxylgruppe durch den Phenylimidrest ersetzt und verläuft diese Substitution in sehr glatter Weise.

Ich habe 1 Molekül reines Resorcin mit 4 Molekülen Anilin und 2 Molekülen Chlorcalcium im Rohr 8 Stunden auf 270—280° erhitzt. Im Rohre war eine doppelschichtige Masse enthalten, zu unterst befand sich etwas gelblich gefärbtes Chlorcalcium und darüber eine dunkelrothbraune von etwas helleren, glänzenden Krystallblättchen durchsetzte Masse.

Die Verarbeitung geschah entweder:

1. Durch Lösen in Säuren und hierauf folgende Fällung der Base.
2. Durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen.

Nach dem ersten Verfahren habe ich die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade mit gewöhnlicher Salzsäure erwärmt, hiebei trat vollständige Lösung zu einer braunrothen Flüssigkeit ein.

Dieselbe wurde mit vielem Wasser verdünnt, wobei sich ein dunkelrothbraunes, dickes Oel absetzte, welches nach einigem Stehen zu einem Magma röthlicher Krystallblättchen erstarrte.

Die salzsaure Lösung wurde filtrirt und der Rückstand einige Male mit Salzsäure ausgekocht, die verschiedenen Auszüge und Filtrate habe ich vereinigt.

Schliesslich hinterblieb ein geringer, braunrother, glänzender, wenig krystallinischer Rückstand von secundärem Reaktionsprodukt.

Statt mit gewöhnlicher Salzsäure kann auch von vornherein mit verdünnter Salzsäure gearbeitet werden. Es entfällt dann das Verdünnen mit Wasser und das secundäre Reaktionsprodukt bleibt gleichfalls ungelöst zurück. (Mit gewöhnlicher Salzsäure löst sich der Rohrinhalt aber leichter beim Erwärmen von den Rohrwandungen los.)

Das saure Filtrat, in welchem neben Anorganischem das etwa noch unveränderte Resorcin und das überschüssige Anilin enthalten sein musste, habe ich mit Sodalösung neutralisirt — so weit, dass keine bleibende Fällung entstand — und hierauf mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium versetzt.

Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schied dann in grosser Menge schwach röthlichgefärbte Blättchen ab. Dieselben habe ich filtrirt und getrocknet. Nach einmaliger Krystallisation aus reinem Wasser schmolzen sie konstant bei 81.5—82°.

Zu dem gleichen Körper wie oben gelangte ich auch direkt durch Destillation des Reaktionsproduktes mit überhitzten Wasserdämpfen.

Zu diesem Behufe habe ich den Rohrinhalt in einen Kolben gebracht, der im Oelbade auf 250—300° erhitzt war. Durch den Kolben wurde ein starker Strom von Wasserdampf getrieben, welcher, ehe er zur Substanz gelangte, ein kupfernes Schlangenrohr durchstrich, welches im Oelbade bis auf 300° erhitzt war.

Der gleiche Apparat diente auch bei späteren Versuchen. Bei der Destillation gieng zunächst und zwar raschen Tempos alles noch unveränderte Anilin über. Dann erschienen im Destillat schwach gefärbte oder ganz farblose kleine Blättchen. Ihnen folgte ein dickes, schwach-röthliches Oel, welches bald zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte.

Als die übergelassenen öligen Partien dunkelroth wurden, wechselte ich die Vorlage. Im Destillationskolben hinterblieb sehr wenig einer rothbraunen, festen, glänzenden Masse. (Offenbar identisch mit der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Substanz des früheren Verfahrens.)

Zur Entfernung von allenfalls noch anhängendem Anilin habe ich die vordem erwähnte blättrig-krystallinische Masse mit wenig Salzsäure digerirt. Sie wurde hierauf aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt und dabei in kleinen Blättchen erhalten, welche in jeder Beziehung mit dem vorerwähnten Körper (F. P. 82°) übereinstimmen.

Auch durch Behandlung mit kochender Sodalösung lässt sich dem noch gefärbten Körper der Farbstoff entziehen. Die reine Substanz geht in Lösung und krystallisirt bald aus. Die Verunreinigungen bleiben ungelöst zurück.

Die Analyse der nach den verschiedenen Methoden gereinigten Substanz bewies, dass ein Oxydiphenylamin und zwar in Berücksichtigung des Ausgangsmaterials zweifellos die *m*-Verbindung entstanden war.

	Ber. für N	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C ₁₂	144	77.84	78.33	77.94	77.93	—	—	—	pCt.
H ₁₁	11	5.95	6.21	6.21	6.30	—	—	—	»
N	14	7.56	—	—	—	7.86	7.22	8.08	»
O	16	8.65	—	—	—	—	—	—	»
	185	100.00.							

Die Ausbeute an *m*-Oxydiphenylamin ist eine recht befriedigende. 20 g Resorcin lieferten 27.8 g dieses Körpers d. h. 83 pCt. der theoretisch möglichen Menge (33.4 g).

Aus 15 g Resorcin erhielt ich 22 g Oxydiphenylamin entsprechend 88.7 pCt. der theoretischen Ausbeute im Betrage von 25 g.

m-Oxydiphenylamin bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt wie schon erwähnt bei 81.5—82° und destillirt unzersetzt gegen 340°. Nach dem Erkalten erstarrt die Verbindung zu glänzenden Blättern, welche concentrisch der Langseite nach gruppiert erscheinen.

Der Oxykörper löst sich in viel heissem Wasser auf und weil er eine Imid- und Hydroxylgruppe enthält, sowohl in Säuren wie in Basen unter Salzbildung.

In der salzsauren Lösung entsteht durch Platinchlorid ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Von kochender Sodalösung wird die Oxyverbindung unverändert aufgenommen. Von Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton, Benzol u. s. w. wird es mit Leichtigkeit, von Ligroin nur wenig gelöst.

m-Oxydiphenylamin besitzt einen schwachen phenolartigen Geruch und erzeugt beim Verdampfen oder beim Verstauben Kratzen im Schlunde. In concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich der Oxykörper farblos auf. Durch wenig Salpetersäure wird die Lösung intensiv rothbraun. Natriumnitrit erzeugt eine gelblichgrüne, stellenweise violette, Braunstein nach einiger Zeit eine blau violette Färbung.

Reduktion des *m*-Oxydiphenylamins zu Diphenylamin.

War die besprochene Substanz wirklich ein Oxydiphenylamin, so musste sie sich durch geeignete Reduktion in Diphenylamin überführen lassen. Dies ist in der That der Fall.

Ich habe meine Verbindung mit überschüssigem Zinkstaub innig vermischt, dann in ein kurzes auf einer Seite zugeschmolzenes Verbrunnungsrohr gefüllt und vor das Gemenge eine Lage Zinkstaub gebracht. Zunächst wurde der vorgelegte Zinkstaub und dann das Gemisch von Zinkstaub mit der Substanz bis zum schwachen Glühen erhitzt.

Bald destillirte ein bräunliches Oel, welches partiell krystallinisch erstarrte. Das Destillat enthielt, wie leicht zu erkennen, u. a. etwas Anilin, welches durch säurehaltiges Wasser ausgezogen und in der üblichen Weise nachgewiesen wurde. (Carbylaminprobe-, Chlorwasserreaktion.) Ungelöst blieb ein krystallinischer Körper vom Geruch des Diphenylamins.

Ich habe denselben behufs weiterer Reinigung mit Wasser (unter Zugabe von Natronlauge um allenfalls noch unveränderte Oxysubstanz zu binden) destillirt. Bei der Destillation sammelte sich in der Kühlröhre eine weisse, blättrig-krystallinische Substanz, vom Schmp. 54° und Sdp. 294°. ¹⁾ (Denselben Siedepunkt zeigte auch käufliches Diphenylamin.)

Das Derivat aus dem Oxydiphenylamin wurde zudem durch die Analyse als Diphenylamin festgestellt.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ N	Gefunden
C	85.21	85.43 pCt.
H	6.51	6.72 »

¹⁾ Die Acetylverbindung des Reduktionsproduktes schmolz bei 99.5—100°. Nach Merz und Weith schmilzt Acetyldiphenylamin bei 99.5°.

Verbindungen des *m*-Oxydiphenylamins mit Säuren.

m-Oxydiphenylaminsulfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}]_2 \text{H}_2\text{SO}_4$.

Der Oxykörper wurde in warmer nur mässig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich hübsche, glänzende Nadeln ab, welche aus stark schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden konnten. Durch Wasser und Weingeist wird das Salz rasch zersetzt.

Die Analyse ergab das Vorliegen eines neutralen krystallwasserfreien Salzes.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
H_2SO_4	20.94	21.26	21.50	21.35 pCt.

Salzsaures *m*-Oxydiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl}$.

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des *m*-Oxydiphenylamins in kleinen, hübschen, weissen Nadelchen erhalten, die leicht zersetzlich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.02	15.68 pCt.

Metallsalze des *m*-Oxydiphenylamins.

Das Kalium- und Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter warmer Kali- beziehungsweise Natronlauge in schönen farblosen Nadeln aus. Werden sie in wässriger Lösung erhitzt, so erfolgt Bräunung unter Entwicklung eines eigenthümlichen, isonitrilartigen Geruches.

Die Verbindungen des *m*-Oxydiphenylamins mit Erdalkali und schweren Metallen sind weniger in Wasser löslich als die Alkalisalze.

Nachstehende Reagentien veranlassen in den Alkalimetallsalzlösungen des *m*-Oxydiphenylamins Fällungen:

Chlorcalcium: schwacher grauer Niederschlag.

Chlorbaryum: schwach gefärbte, schöne, blättrig-krystallinische Fällung.

Magnesiumsulfat: weisse, körnig krystallinische Fällung.

Zinknitrat: starker, grauer körniger Niederschlag.

Bleiacetat: graue körnige Fällung.

Eisenchlorid: graugrüner, körniger Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat: citronengelber körniger Niederschlag.

Kobaltnitrat: röthliche flockige Fällung.

Nickelsulfat: dicker, graulich, blättrigkrystallinischer Niederschlag.

Mangansulfat: bläulicher, dichter Niederschlag.

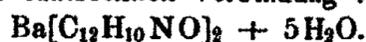
Baryum-*m*-Oxydiphenylamin.

m-Oxydiphenylamin wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, Ammoniak hinzugefügt, mit heissem Wasser verdünnt und nach Zusatz von Chlorbaryumlösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich sehr schöne, schwach gelblich gefärbte Krystallblätter aus.

Nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser waren sie beinahe farblos und zeigten einen lebhaften benzidinähnlichen Glanz. Das Salz löst sich auch in Alkohol.

Im lufttrocknen Zustand enthält es Krystallwasser. Doch gelang es nicht, die Menge desselben direkt genau zu ermitteln. Das Salz zersetzt sich nämlich noch vor dem vollständigen Austritt des Wassers bei 130—140° unter Abscheidung gelblicher öliger Substanz und unter Auftreten eines starken carbylaminartigen Geruches.

Die Analyse der lufttrocknen Verbindung führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	23.02	22.86	23.11	23.07 pCt.

Das Baryumsalz wird durch Essigsäure unter Bildung von Baryumacetat und *m*-Oxydiphenylamin leicht zersetzt.

Hierauf beruht ein Verfahren, *m*-Oxydiphenylamin rasch in vollständig reinem Zustande darzustellen.

Ich hielt mich an das nur oberflächlich durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte oder an das aus der salzsauren Lösung durch Natriumacetat gefällte Reaktionsprodukt von Resorcin und Chlorecaliumanilin.

Es wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak und hierauf mit heissem Wasser und Chlorbaryum versetzt, gekocht, dann die Lösung von ausgeschiedenen graubraunen Partien siedend heiss in schwach überschüssige, verdünnte Essigsäure filtrirt. Bei langsamem Erkalten bilden sich grössere glänzende kaum noch gefärbte Krystallblätter, dagegen krystallisirte das *m*-Oxydiphenylamin beim raschen Abkühlen in kleinen weissen Blättchen heraus.

b) Resorcin und Anilin für sich allein wirken, wie bei dem ausgiebigen Reaktionsvermögen gegenüber dem Anilin zu vermuthen war, bei genügend erhöhter Temperatur auch ohne weiteres auf einander ein.

Ich habe daher Resorcin und Anilin im Verhältniss von 1:4 Molekül 10 Stunden auf 280—290°, eine andere solche Mischung 24 Stunden auf 300—310° erhitzt.

Der Rohrinhalt war in beiden Fällen eine dickliche rothbraune Flüssigkeit ohne irgend welche Ausscheidung.

Die Flüssigkeit wurde mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt. Erst ging Anilin über. Bei circa 250° erschienen weisse glänzende Blättchen, hierauf kamen rothe Oeltröpfchen, die in der Vorlage allmählich krystallinisch erstarrten.

Endlich folgte ein dickes rothes Oel, welches im Kühlrohr mit der Zeit in eine rothe wachsartige Masse überging. Im Destillationskolben hinterblieb sehr wenig von einer rothbraunen Masse.

Die weissen Krystallblättchen wurden durch Abwaschen mit Wasser, dem ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt worden waren, vom anhängenden Anilin befreit, und nachher aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt so perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 8.5 — 82°, also *m*-Oxydiphenylamin.

Das rothe Destillat (s. o.) wurde in wenig Alkohol gelöst, mit siedendem Wasser, Ammoniak und Chlorbaryum versetzt, dann aufgekocht.

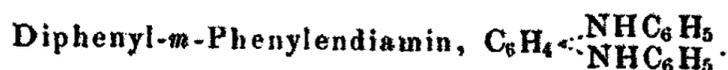
Von einer ausgeschiedenen bräunlichen Substanz filtrirte ich heiss in Essigsäure, worauf eine weisse blättrige krystallinische Ausscheidung erfolgte.

Die ausgeschiedene Substanz erwies sich gleichfalls als *m*-Oxydiphenylamin.

Ergebniss der Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	78.26 pCt.
H	5.95	6.26 »

Es war also beim hohen Erhitzen von Resorcin und Anilin kein anderer Körper als *m*-Oxydiphenylamin entstanden.



Die Darstellung dieses Diamins sollte unter Benutzung von Chlorzink als wasserentziehendes Mittel gelingen.

Ich habe zu dem Behufe Chlorzinkanilin mit Resorcin mehrstündig auf 270—280° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt hatte aber eine schmierige Beschaffenheit und seine Verarbeitung war mühsam.

Auch als ich nur auf 250—260° erhitzte, war das Aussehen des Rohrinhaltes ein so wenig erfreuliches, dass es angezeigt erschien, wenn möglich bei noch niedrigerer Temperatur zu operiren.

In der That erwies sich 200—210° als ausreichend, obachon das Resultat auch in diesem Falle keineswegs allen Wünschen entsprach.

1 Molekül Resorcin wurde mit 2 Molekülen Chlorzink und 4 Molekülen Anilin 12 Stunden auf 200—210° erhitzt.

Das Rohr war von einer rothbraunen durchgängig nadelig krystallinischen Masse erfüllt. Zunächst versuchte ich den Rohrinhalt ohne ihn zu destilliren, zu verarbeiten.

Zu dem Behufe habe ich denselben mit Salzsäure ausgekocht, dann den braunrothen dunklen Rückstand mit Natronlauge behandelt.

Es hinterblieb eine schwarzbraune Masse, welche ich trotz Benutzung verschiedener Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nicht krystallisirt oder nur heller gefärbt erhalten konnte.

Daher griff ich zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren war das folgende.

Die rothe Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, hierbei entstand eine dunkel violetrothe Lösung, welche ich nach dem Verdünnen mit Wasser einige Zeit stehen liess und dann filtrirte.

Ungelöst war eine schwarzbraune, in der Hitze flüssige Masse, die beim Erkalten erst teigig und allmählich fest wurde. Diese Substanz habe ich mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um so etwa noch anhängendes *m*-Oxydiphenylamin zu entfernen.

Sie bildete nun eine braunrothe, halbfeste, körnige Masse, welche mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Mit dem Wasserdampf ging ein gelblich rothes Oel über, welches alsbald blättrig krystallinisch erstarrte. Die später destillirenden Partien hatten eine mehr bräunlich-rothe Färbung.

Mit der destillirten Substanz verfuhr ich wie folgt: Sie wurde in absolutem Alkohol gelöst, der beim Erkalten langsam bräunlich gefärbte Krystalle absetzte; diese wurden mit kaltem Alkohol abgewaschen; dadurch nahezu alle farbigen Verunreinigungen entfernt und so schliesslich schwach gefärbte Krystalle erhalten, welche nach Lösung in möglichst wenig heissem Alkohol in büschlig gruppirten, gut ausgebildeten, kleinen Nadelchen anschossen.

Die Ausbeute war, im Verhältniss zum Ausgangsmaterial so gering, dass ich darauf verzichten musste, nach obiger Methode irgendwie grössere Mengen der neuen Verbindung darzustellen. Das Chlorzink wirkt bei der Reaktion zwischen Resorcin und Anilin in offenbar nicht günstiger Weise, veranlasst unerquickliche Nebenprodukte. Ich versuchte diesem Uebelstande abzuhelfen.

Es gelang mir in der That, ein Verfahren zu ermitteln, das nicht nur im vorliegenden Fall, sondern auch in andern analogen Fällen sehr gute Resultate ergeben hat.

Versuche mit einer Mischung von Chlorcalcium, Chlorzink und Anilin.

Das Chlorcalcium wurde in grossem Ueberschusse angewandt. Man veranlasst in dieser Weise eine sehr wünschenswerthe Verthei-

lung des sonst allzu heftig reagirenden Chlorzinkanilins; auch wird bei den von mir gewählten Verhältnissen (auf 1 Molekül Chlorzink nahm ich meistens 6—8 Moleküle Chlorcalcium) alles zersetzte Chlorzinkanilin augenblicklich regenerirt und so der Bildung von zweifellos schädlich wirkendem Chlorzink vorgebeugt.

Ich erhitzte 1 Molekül Resorcin mit 4 Molekülen Anilin, 3 bis 4 Molekülen Chlorcalcium und $\frac{1}{2}$ Molekül Chlorzink zunächst 20 Stunden auf circa 210° .

Doch ergaben spätere Versuche als vortheilhaft, das Erhitzen noch längere Zeit, 30—40 Stunden, zu unterhalten. 220° sind nicht zu überschreiten, da sich sonst unliebsame Vorgänge einstellen, welche schon am missfarbenen Aussehen der Reaktionsmasse zu erkennen sind.

Der Rohrinhalt bildet normal zwei Schichten. Die untere Schicht ist röhlich grau compact, grösstentheils wohl anorganisch. Darüber befindet sich eine spiessig oder nadlige braunrothe bis granatrothe Masse, deren Gefüge besonders an der Oberfläche (Gewebe von langen, verflachten Nadeln) sehr deutlich hervortritt.

Die gesammte Reaktionsmasse habe ich unter Anwendung entweder zunächst von Eisessig oder zunächst von Salzsäure verarbeitet.

Behandlung mit Eisessig.

Ich erhitzte die Masse mit überschüssigem Eisessig, bis endlich vollständige Lösung eingetreten war. Die hierbei erhaltene dunkelrothe bis braunrothe Flüssigkeit wurde grossentheils abdestillirt; sie lieferte einen krystallinisch erstarrenden Rückstand. Ich habe denselben mit Wasser durchgeschüttelt, wobei sich grauviolette Flocken abschieden. Die gut ausgewaschene Substanz wurde, um allenfalls noch vorhandenes *m*-Oxydiphenylamin zu entfernen, mit Lauge ausgekocht; sie schmolz hierbei, ging aber beim Erkalten nach und nach in einen braungelben, scheinbar krystallinischen Körper über.

Der Körper löste sich leicht unter grün bis gelbbrauner Farbe in warmem Weingeist. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Eindunsten warzig gehäufte, aus kurzen dicken Nadelchen zusammengesetzte Bildungen.

Ich habe die Krystallmasse mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst. Die erkaltende Lösung setzte graulichgrüne Nadeln ab, welche in den Eigenschaften mit dem nach anderen Verfahrensarten gereinigten secundären Derivat des Resorcins übereinstimmten.

Die Anwendung von Eisessig führt schneller zum Ziele als diejenige von Salzsäure, jedoch ist die Trennung von primärem und secundärem Amin nicht so leicht wie beim Salzsäure-Verfahren.

Behandlung mit Salzsäure.

Der Rohrinhalt (siehe oben) wurde mit mässig verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Ich erhielt eine rothe Flüssigkeit und eine geschmolzene, rothbraune, harzige Masse, welche beim Erkalten erstarrte. Die Lösung habe ich abgossen und mit ihr die anorganischen Salze und den grössten Theil des *m*-Oxydiphenylamins entfernt.

Der harzartige Rückstand wurde nun mit überschüssiger Natronlauge tüchtig gekocht, hierbei verlor derselbe seine rothbraune Farbe und an ihre Stelle trat nach und nach eine grünlich-braune.

Sollte der alkalische Auszug *m*-Oxydiphenylamin enthalten (Fällung mit Essigsäure), so ist das Auskochen mit frischer Lauge zu wiederholen bis zum Verschwinden jeder Spur der Oxyverbindung.

Die rückständige Substanz zeigt, wenn normal gearbeitet wurde, bei dunkelbrauner Farbe als sehr charakteristisch einen Stich ins grüne bis gelblich-grüne; auf der Bruchfläche ist sie krystallinisch.

Behufs Reinigung wurde die Substanz entweder zuerst in warmem Benzol oder aber in warmem Weingeist gelöst. Ein Rückstand war in beiden Flüssigkeiten so gut wie nicht vorhanden.

Die alkoholische, auch grüne bis dunkel graugrüne Lösung setzte beim Erkalten massenhaft dick- bis flachnadhige, schwach grünlichgrau gefärbte Krystalle ab. Hat man die Verbindung so weit rein, so bieten sich drei Wege zur völligen Reindarstellung derselben:

1. Behandeln der heissen, alkoholischen Lösung mit Thierkohle.
2. Partielles Fällern der Benzollösung mit Ligroin.
3. Combination dieser Verfahren.

Wird das erste Reinigungsverfahren benutzt, so besteht schon die erste Krystallisation aus nur noch wenig gelblich gefärbten, schwach glänzenden Nadeln. Die dritte Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle liefert endlich ein reines, so gut wie farbloses Präparat. Man darf nicht zu viel Kohle anwenden, weil diese Substanz zurückhält.

Als etwas umständlicher ist die Reinigung nach dem zweiten Verfahren. Benzol löst in der Wärme die Substanz reichlich auf. Wird die warme, bräunlich gelbe Benzollösung mit nicht zu viel Petroleumäther versetzt, so entsteht zunächst eine Trübung, dann scheiden sich bräunlich oder röthlich gefärbte Flocken und wenig gelbliche Krystallnadeln aus.

Die nun um vieles weniger gefärbte Lösung habe ich noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann vom kompakter gewordenen Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat schossen sehr bald hellgelbliche, gut ausgebildete, büschlig gruppirte, Krystallnadeln an. Wird

diese Krystallisation nochmals einer Behandlung wie oben unterzogen, so erhält man fast farblose Nadeln.

Die verschiedenen Mütterlaugen wurden mit den durch Ligroin erhaltenen und wieder in Benzol aufgenommenen Niederschlägen vereinigt, dann diese Lösung unter abermaliger partieller Fällung mit Ligroin weiter verarbeitet, sie lieferte auch eine neue Partie Krystallnadeln.

Uebrigens ist ohne Zweifel am besten, das Verfahren der Krystallisation aus Weingeist mit Thierkohle und dasjenige der theilweisen Fällung aus Benzollösung durch Ligroin in beliebiger Folge nach einander anzuwenden. Man gelangt so am schnellsten zum Ziel und erhält ein ganz farbloses Präparat.

Bei einigen späteren Versuchen habe ich die nur vom Oxydiphenylamin befreite, sonst noch rohe Reaktionsmasse nicht zuerst aus Weingeist sondern aus Benzolligroin umkrystallisirt und so die Hauptreinigung vollzogen, im Uebrigen wurde, wie oben mitgetheilt, vorgegangen. Diese Abänderung scheint unter Umständen Werth zu haben, beziehungsweise das weitere Reinigungsverfahren zu fördern.

Wie die Analyse von reinem farblosen Präparat ergab, war dasselbe die erwartete Verbindung:

Ber. für $C_{18}H_{16}(NHC_6H_5)_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C ₁₈	216	83.08	83.23	83.03	— pCt.
H ₁₆	16	6.15	5.71	6.12	— >
N ₂	28	10.77	—	—	10.77 >
	260	100.00.			

Diphenyl-*m*-phenylendiamin bildet farblose, verflachte Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. In geringer Menge wird das Diamin von concentrirter Salzsäure, leicht von concentrirter Schwefelsäure gelöst. Von Aether, heissem Benzol wird es leicht, weniger kaltem Benzol und heissem Alkohol, von kaltem Alkohol und von warmem Ligroin nur spärlich aufgenommen.

Das Diphenyl-*m*-phenylendiamin giebt einige sehr charakteristische Farbenreaktionen. Seine an und für sich farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Kaliumnitrat oder Salpetersäure gelblich grün, dann blau-violett tingirt. Natriumnitrit bewirkt eine röthlich violett-blau Färbung. Durch Kaliumbichromat erfolgt nach einiger Zeit Grün- dann Blau-violett-färbung; letztere tritt auch beim schwachen Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Braunstein auf.

Salzsaures Diphenyl-*m*-phenylendiamin,
 $C_6H_4[NH.C_6H_5.HCl]_2$.

Wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Diphenylkörpers dargestellt. Zunächst schieden sich farblose Nadelchen aus, dann erschien aber in grösserer Menge eine graulich, wenig krystallinische Masse, von anhängendem Benzol und Salzsäure wurde das Salz durch Stehen über Kali und Paraffinstücken befreit. Das Salz zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Salzsäure; besonders leicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Die Analyse des Salzes lieferte:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.32	20.75 pCt.

Diacetyldiphenyl-*m*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NC_6H_5.C_2H_3O)_2$.

Das Diamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130—140° erhitzt, die ölige Reaktionsmasse mit warmer Sodalösung behandelt, dann mit vielem kaltem Wasser vermischt, worauf sich langsam eine körnig krystallinische, schwach gelbliche Substanz abschied. Ich habe dieselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und sie aus dem farblosen Filtrat beim Erkalten in weissen körnigen Krystallen erhalten.

Genau dieselbe Substanz bekam ich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf das in Benzol gelöste Diphenyl-*m*-phenylendiamin und nach einem dem oben mitgetheilten Gang sich anschliessenden Verfahren.

Die Acetylverbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Benzol, namentlich beim Erwärmen, dann in Chloroform, aber nur sehr wenig in Wasser und Ligroin. Schmelzpunkt 163°. Bestimmung des Stickstoffgehaltes:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C_{22}	264	76.74	—	—	pCt.
H_{26}	20	5.81	—	—	»
N_2	28	8.14	7.94	8.04	»
O_2	32	9.31	—	—	»
	344	100.00.			

Dibenzoyldiphenyl-*m*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NC_6H_5C_6H_5O)_2$.

Die Metabase wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen Benzoylchlorid auf 140—150° erhitzt. Aus der gelbrothen Lösung schieden sich beim Erkalten massenhaft körnig bis warzig krystallinische Bil-

dungen aus. Ich entfernte das überschüssige Benzoylchlorid durch Digestion mit warmer Sodalösung.

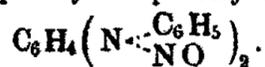
Der gelbliche, krystallinische Rückstand wurde in einem warmen Gemisch von Benzol mit ein Drittel Ligroin gelöst. Beim Erkalten schossen kleine Krystallblätter an, welche ich durch 2—3 maliges Umkrystallisiren ganz weisse erhalten habe.

Die Benzoylverbindung löst sich leicht in heissem Benzol und in Chloroform, weniger leicht in heissem Alkohol und in Aether, schwer in kaltem Alkohol und in Ligroin. Schmelzpunkt 184°.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet		Gefunden
C ₃₂	384	82.05	— pCt.
H ₂₄	24	5.13	— »
N ₂	28	5.98	5.98 »
O ₂	32	6.84	— »
	468	100.00	

Dinitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin,



Behufs der Darstellung dieses Körpers setzte ich zu einer alkoholischen Lösung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins die doppelte molekulare Menge Salzsäure, dann langsam Natriumnitrit.

Durch dieses erfolgte eine intensiv kirsch- bis violettere Färbung, welche, nachdem etwas mehr als 2 Moleküle des Nitrits zugefügt worden war, langsam in's hellrothe umschlug. Die gelbrothe Lösung (zweckmässig mit etwas Aether zu vermischen) schied über Nacht hübsche, gelbe Nadeln aus, welche ich abfiltrirt, aus möglichst wenig Aether und Alkohol umkrystallisirt und so völlig rein erhalten habe.

In den Mutterlaugen der ersten Krystallisation fand sich noch ein zweiter Körper von höherem Schmelzpunkt, aber in nur geringer Menge, und ist daher nicht näher untersucht worden.

Die Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, kaum in Ligroin; sie krystallisiren am schönsten aus einer Mischung von Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 102°.

Ihre Analyse stimmte auf das erwartete Dinitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₈	216	67.92	67.84	—	— pCt.
H ₁₄	14	4.40	4.70	—	— »
N ₄	56	17.61	—	16.79	16.85 »
O ₂	32	10.07	—	—	— »
	318	100.00			

Das Dinitrosderivat löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr charakteristischer, prachtvoll violetblauer Farbe auf. Wird es mit Phenol mit obiger Säure vermischt, so tritt eine blaue violette, allmählich nachgrünende Färbung ein.

Derivate des Hydrochinons.

I. *p*-Oxydiphenylamin.

a) Darstellung aus Hydrochinon, Anilin und Chlorcalcium.

b) Darstellung aus Hydrochinon und Anilin für sich allein.

a) 1 Molekül Hydrochinon wurde mit 4 Molekülen Anilin und 2 Molekülen Chlorcalcium 8—10 Stunden auf 250—260° erhitzt.

Das Rohr wies 2 Schichten auf, nämlich eine untere helle, gelbliche Schicht, darüber eine bräunlichrothe blättrige Masse.

Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in verschiedener Weise. Der Uebersichtlichkeit wegen sei die Beschreibung wie folgt geordnet:

1. Wiederholte Destillation mit überhitztem Wasserdampf.
2. Einmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf und darauf Behandlung mit Salzsäure.
3. Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure.

Nach dem ersten Verfahren wurde der Rohrinhalt in einem früher beschriebenen Apparate mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Allen andern zuvor destillirte das unveränderte Anilin. Als die Oelbadtemperatur auf 260—280° gestiegen war, folgte in grosser Menge eine hellgelbe zum Theil noch geschmolzene Substanz und traten abgesehen prachtvoll, farblose glänzende Blättchen auf.

Die noch flüssige Masse erstarrte jedenfalls im untern Theil des Kühlers und musste sie zeitweise herausgezogen werden. Im Destillationskolben hinterblieb ein unerheblicher bräunlicher Rückstand.

Behufs weiterer Reinigung habe ich das Destillat noch ein- oder zweimal mit Wasserdämpfen übergetrieben und es hierbei in Gestalt farbloser kompakter Blättchen erhalten, die für die meisten Zwecke genügend rein sind.

Zur Schmelzpunktbestimmung habe ich die Blättchen noch zweimal aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und fixirte denselben zu 68—69°.

Bei der zweiten Verarbeitungsart hielt ich mich an das schon einmal mit Wasserdämpfen destillirte Produkt.

Ich digerirte es mit verdünnter warmer Salzsäure, in der es sich bis auf einen nur geringen bräunlichen Rückstand löste, den ich abfiltrirte. Die schwach grünliche Lösung wurde mit Soda bis zum Eintritt eines geringbleibenden Niederschlags, in dem sich die Verunreinigungen sammeln, versetzt, dann filtrirt und nun mit überschüssiger Natriumacetatlösung vermischt.



Es erfolgte eine bedeutende Ausscheidung kleiner, schwach rötlich- bis gelblichweisser Blättchen.

Den Niederschlag habe ich abfiltrirt, ausgewaschen, schliesslich, um Feuchtigkeit zu entfernen, anhaltend auf dem Wasserbade geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze schön grossblättrig krystallinisch.

Reinigungsversuche durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist führten nicht rasch genug zum Ziel. Besser ist es die Substanz mit so viel kaltem Aether oder Benzol zu digeriren, als gerade zur Lösung hinreicht, und dann die Lösung, eine graugelbe Flüssigkeit, mit Ligroïn bis zum Eintritt einer bleibenden Ausscheidung zu versetzen. Letztere, welche bald erfolgte, war zunächst ein rötliches oder schwach bräunliches Oel, das aber sehr rasch blättrig-krystallinisch erstarrte.

Das Filtrat schied auf Zusatz von mehr Ligroïn oder bei freiwilligem Eindunsten langgestreckte Krystallblätter bis Flitter ab, welche mit Ligroïn abgewaschen und hierbei so gut wie völlig weiss erhalten werden.

Umgeht man schliesslich, und hiermit komme ich auf das dritte der oben aufgestellten Verfahren, die Destillation mit Wasserdampf und behandelt das Reaktionsprodukt direkt mit Salzsäure, so kann zwar auch in dieser Weise ein reines Präparat erzielt werden, aber die Reinigung durch partielle Fällung und durch Krystallisation ist dann eine umständlichere. Durch die Destillation werden eben gewisse Verunreinigungen mit einem Male entfernt, welche dem nicht destillirten Körper hartnäckig anhängen.

Um auch hier zu ganz reinem Produkt zu gelangen, wird zweckmässig so verfahren, dass man die mit Natriumacetat gefällte Substanz in möglichst wenig Benzol löst, dann zur Lösung so lange Ligroïn setzt, unter zeitweisem Abgiessen desselben vom entstandenen Niederschlag, bis sich nur noch wenig gefärbte Blättchen abzuschneiden beginnen.

Durch überschüssiges Ligroïn veranlasst man in der getrennten Flüssigkeit eine ausgiebige Krystallisation und wird schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzolligroïn die ganz reine Verbindung erhalten.

Die Analyse der Verbindung bestätigte, dass in ihr das *p*-Oxydiphenylamin gegeben war.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N$		Gefunden		pCt.
	C	H	I.	II.	
C ₁₂	144	77.84	77.63	—	
H ₁₁	11	5.95	6.42	—	>
N	14	7.56	—	7.85	>
O	16	8.65	—	—	>
	185	100.00			

Das *p*-Oxydiphenylamin krystallisirt in Blättchen bis Flittern, welche im ganz reinen Zustande bei 70° schmelzen. Schon spurweise Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt bedeutend hinunter.

Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten grossblättrig krystallinisch. Ihr Siedepunkt liegt bei 330°. Auffallend ist die Thatsache, dass das *p*-Oxydiphenylamin niedriger schmilzt, als das Metaisomere (82°), während ja sonst in der Regel den Para-isomeren der höhere Schmelzpunkt zukommt.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure wird das *p*-Oxydiphenylamin so gut wie farblos gelöst. Durch etwas hinzugefügte Salpetersäure tritt braungelbe bis braunrothe Färbung ein.

Das *p*-Oxydiphenylamin löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, in Aether, Chloroform, in warmem Benzol und Toluol, spärlich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und in Ligroin. Von verdünnten Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, von verdünnten Laugen, auch von heissem Barytwasser wird die *p*-Oxyverbindung leicht aufgenommen.

Die Ausbeute an *p*-Oxydiphenylamin lässt nicht viel zu wünschen übrig. Sie ist am grössten, wenn auf 250—260° erhitzt worden ist. Unterhalb dieser Temperatur entsteht überhaupt weniger Paraoxybase, während dagegen oberhalb derselben ein Theil der Oxyverbindung durch weitere Reaction mit dem überschüssigen Anilin in Phenyldiaminderivat übergeht.

Auf 10 g Hydrochinon erhielt ich 14—16 g *p*-Oxydiphenylamin, d. h. 83—95 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Reduktion des *p*-Oxydiphenylamins zu Diphenylamin.

Das *m*-Oxydiphenylamin wird, wie früher angeführt, durch Zinkstaub zu Diphenylamin reducirt.

Ganz gleich verhält sich das *p*-Oxydiphenylamin. Die *p*-Oxyverbindung wurde, mit Zinkstaub gemischt, bei schwacher Gluth destillirt. Hierbei entwich ein weisser, bittermandelölartig riechender Dampf, worauf ein gelbliches Oel folgte, das bald blättrig krystallinisch erstarrte.

Wie sich bei näherer Untersuchung zeigte, bestand diese Substanz in der Hauptmenge aus Diphenylamin, welches durch seinen Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 294°, die Farbenreaktionen und Schmelzpunkt der charakteristischen Acetylverbindung 99.5° leicht zu charakterisiren war.

Ueberdies war etwas Anilin entstanden.

Salzsaures *p*-Oxydiphenylamin,
 $C_{12}H_{11}NO \cdot HCl$.

Wird in eine Benzollösung der *p*-Oxybase Chlorwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich das obige Salz theils in feinen weissen Nadeln, theils in Form einer compakteren, weniger deutlich krystallinischen schwach grünlichweissen Masse aus.

Am Licht färben sich auch die weissen Nadeln grünlich. Durch Wasser wird das Salz zersetzt.

Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.03	15.65 pCt.

Metallsalze des *p*-Oxydiphenylamins.

Die Salze des *p*-Oxykörpers mit Alkali- und Alkali-Erdmetallen sind leichter löslich und nicht so krystallisationsfähig wie die Salze der isomeren Meta-Verbindung.

Auch hier entstehen durch Metallsalze Fällungen:

Chlorbaryum: weisse, nadlig krystallinische Ausscheidung,
 Zinknitrat: starker, flockig hellröthlicher Niederschlag,
 Mangansulfat: wenig gefärbter schwacher Niederschlag,
 Kupfersulfat: grünlicher Niederschlag,
 Nickelsulfat: reichlicher, wenig gefärbter Niederschlag,
 Kobaltnitrat: nadlig krystallinischer, röthlicher Niederschlag,
 Quecksilberoxydulnitrat: starker, gelber Niederschlag.

b) Hydrochinon und Anilin wirken bei höherer Temperatur auch ohne weiteres in ausgiebiger Weise auf einander ein.

Hierbei entstehen zwei Körper; der eine löst sich in verdünnter Salzsäure leicht auf, der andere schwer oder gar nicht. Das Mengenverhältniss dieser Körper variiert mit der Höhe und der Zeitdauer der Erhitzung.

Nur bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen bildet sich viel von der in Salzsäure unlöslichen Verbindung, d. i. hiernach offenbar das Derivat eines primären Reaktionsproduktes.

Ich habe 1 Molekül (10 g) Hydrochinon mit 4 Molekülen (36 g) Anilin im Rohre 16 Stunden lang bei 290—300° erhalten.

Der Rohrinhalt bestand aus einer grünlich bis bräunlichgelben, weichen honigartigen Masse, mit eingemengten, hellgelblichen bis farblosen schönen Krystallblättern.

Bei der Verarbeitung dieser Masse verfuhr ich nicht anders als bei den Versuchen mit Hydrochinon und Anilin unter Zuhilfenahme von Chlorcalcium.

Es ist voranzusehen, dass die Gegenwart oder aber die Anwesenheit des unorganischen Körpers weder auf den Verlauf der Destillation mit Wasserdampf, noch auf denjenigen der Extraktion mit verdünnter Salzsäure einen alterirenden Einfluss ausüben kann.

In der That stimmten die bei den verschiedenen Versuchsreihen gemachten Erfahrungen im Wesentlichen überein. Ich verzichte daher auch auf eine eingehende Beschreibung der neuen Versuche und erwähne allein, dass nur wenig in Salzsäure nicht lösliche Substanz erhalten wurde.

Der lösliche Körper war nach allen Eigenschaften (Schmp. 70°) offenbar das bereits ausführlich beschriebene *p*-Oxydiphenylamin. Dies geht auch aus der Elementaranalyse hervor:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.84	77.71 pCt.
Wasserstoff	5.95	6.43 »

Die Ausbeute an *p*-Oxydiphenylamin ist sehr bedeutend. Ich erhielt aus 10 g Hydrochinon 15 g Oxybase, gleich 88 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$.

Auch diese Verbindung habe ich in verschiedener Weise mit und ohne die Unterstützung wasserentziehender Mittel dargestellt; nämlich:

- 1) aus Hydrochinon Anilin und Chlorzink,
- 2) » Hydrochinon Anilin und Chlorcalcium,
- 3) » Hydrochinon Anilin Chlorzink und Chlorcalcium,
- 4) » Hydrochinon und Anilin für sich allein.

Die besten Resultate erhält man bei Benutzung einer Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink, aber auch Hydrochinon und Anilin für sich liefern unter Umständen eine reichliche Ausbeute an Diphenyl-derivat.

Ich lasse nun eine kurze Beschreibung der einzelnen Darstellungen folgen:

1. Hydrochinon und Chlorzinkanilin.

Hydrochinon (10 g) und Chlorzinkanilin (60 g) wurden im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen 12 Stunden auf 200—210° erhitzt.

Diese Temperatur muss sorgsam eingehalten werden; wird sie überschritten, so entstehen unerquickliche, harzige Produkte. Bei obigem Versuch bildete der Rohrinhalt eine grauviolette, an der Ober-

fläche blättrig-krystallinische und auch auf der Bruchfläche unverkennbar krystallinische Masse.

Dieselbe wurde behufs Entfernung der anorganischen Salze, sowie von *p*-Oxydiphenylamin mit verdünnter Salzsäure anhaltend unter Rückfluss gekocht; hierbei entstand eine braunrothe Lösung; ich habe sie erkalten lassen, dann filtrirt.

Als Rückstand blieb ein schwarzbrauner Körper, welcher, um noch allenfalls zurückgehaltene *p*-Verbindung zu beseitigen, mit kochender Natronlauge behandelt und dabei gelbbraun erhalten wurde.

Wie sich zeigte, ist es vortheilhaft, diesen Körper mit Wasserdampf überzutreiben, aber ihn noch vorher, weil dann das Destillat bessere Eigenschaften besitzt, mit Eisessig zu behandeln. Durch kochenden Eisessig ging bis an einen geringen Rückstand, welcher abfiltrirt wurde, alles in Lösung. Das braunrothe, in viel Wasser gegossene Filtrat schied eine theils klumpige, theils flockige dunkelgrauviolette Substanz aus, die mit reinem, zuletzt mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurde und hierbei eine gelblichgraue Farbe annahm.

Nun folgte die Destillation mit sehr stark überhitztem Wasserdampf. Die ersten, wenig erheblichen Partien des Destillats waren unverkennbar blättrig-krystallinisch, die späteren Theile aber kaum noch krystallinisch dicht und stärker gelblich gefärbt. Diese Substanz wurde, behufs ihrer Krystallisation, in heissem Benzol gelöst. Aus der noch ziemlich dunklen Lösung schossen graue Blättchen an, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol wenigstens nahezu habe entfärben können.

Die völlige Reinigung gelingt durch Krystallisation aus viel kochendem Ligroïn oder, da die Löslichkeit in dieser Flüssigkeit sehr gering ist, vortheilhafter aus einer Mischung von Ligroïn mit nicht zu viel Benzol. (Gangbare Variationen des hier mitgetheilten Verfahrens werden sich übrigens aus späteren Mittheilungen ergeben.)

Derart wurden farblose, lebhaft glänzende Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 152°.

Statt das Reaktionsprodukt von Hydrochinon und Chlorzinkanilin mit Salzsäure und Natronlauge auszukochen, kann man, um rascher zum Ziele zu gelangen, es auch ohne weiteres mit Eisessig erhitzen. Durch diesen erfolgt eine beinahe vollständige Lösung zu einer rothbraunen bis violetbraunen Flüssigkeit, und es hinterbleibt blos wenig von einer dunklen Substanz.

Die Lösung wurde mit Wasser gefällt filtrirt, mit Natronlauge ausgekocht und weiter ganz so wie beim früheren Verfahren behandelt. Das derart erhaltene Präparat hatte auch genau gleiche Eigenschaften. Schmelzpunkt 152° .

2. Diphenyl-*p*-phenylendiamin aus Hydrochinon, Anilin und Chlorcalcium.

Wie ich mitgetheilt habe, liefern Hydrochinon und Anilinchlorcalcium beim Erhitzen auf 260° sehr viel *p*-Oxydiphenylamin. Steigert man die Temperatur auf 290° , so erfolgt jetzt in ausgiebigerem Betrage eine weitere Metamorphose, beziehungsweise entsteht Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Der Rohrinhalt war ein wenig dunkler gefärbt als bei weniger hohem Erhitzen. Er wurde ohne weiteres mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt.

Zuerst ging Anilin über, dann folgte in farblosen glänzenden Blättchen *p*-Oxydiphenylamin, zuletzt destillierte, wenigstens der Hauptsache nach, das Diphenyl-*p*-phenylendiamin. Die Erscheinungen bei dieser Destillation entsprechen ziemlich genau denjenigen, welche ich früher gelegentlich der Darstellung des Diamins aus Hydrochinon mit Chlorzinkanilin angeführt hatte.

Das durch Auskochen mit Natronlauge von aller Oxyverbindung befreite Destillat löste sich mit wenig Rückstand in siedendem Benzol. Auf Zusatz von Ligroïn schied sich eine dunkle, schmierige Substanz aus. Das Filtrat davon setzte beim Erkalten noch graulich gefärbte Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Benzol-ligroïn weiss und rein erhalten wurden und durchaus die Eigenschaften der früheren Präparate (Schmelzpunkt 152°) zeigten.

3. Diphenyl-*p*-phenylendiamin aus Hydrochinon Anilin und einer Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink.

Wie bei der Darstellung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins erwies sich die Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink auch hier ganz besonders vortheilhaft.

Ich habe 1 Molekül Hydrochinon mit 4 Molekülen Anilin, 3—4 Molekülen Chlorcalcium und $\frac{1}{2}$ Molekül Chlorzink 18 Stunden auf 200 — 210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete zwei Schichten. Zu unterst eine graue, wenig krystallinische darüber eine graubraune, ausgesprochen nadlig krystallinische Masse (besonders an der Oberfläche deutlich die Struktur zu erkennen).

Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes kann die Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen umgangen werden.

Ich habe dasselbe zunächst mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei sich viel dunkles Oel ausschied und die saure Lösung sich langsam grünlich färbte. Das Oel selbst nahm nach und nach eine teigige Beschaffenheit an und erschienen in ihm krystallinische Theile.

Es wurde mit Natronlauge ausgekocht (bedeutender Pseudocyanürgeruch), dann mit Wasser ausgewaschen; die entstandene feste Masse getrocknet, und mit Benzol rückfließend gekocht. Ungelöst blieb in geringer Menge eine dunkle Substanz. Das Filtrat davon setzte beim Erkalten dunkelgraue nur wenig deutlich blätterige Krystalle ab, welche mit Alkohol ausgewaschen wieder in kochendem Benzol aufgenommen, dann in dieser Lösung bis zur starken Trübung mit Ligroin versetzt wurden, worauf eine dunkle Ausscheidung entstand.

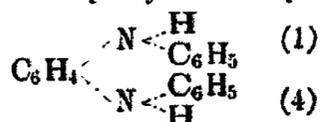
Aus dem heissem Filtrat krystallisirten alsbald graulich-weiße Blättchen, die sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol vollständig entfärben ließen und nun einen silberähnlichen Glanz zeigten. Alle Eigenschaften dieser Krystalle stimmten überein mit denjenigen der Präparate nach den andern Darstellungsweisen. Schmelzpunkt gleichfalls 152° .

4. Hydrochinon und Anilin liefern bei hinlänglich hohem und langem Erhitzen, nämlich circa 24 Stunden auf $300-320^{\circ}$ schon für sich allein in reichlicher Menge das sekundäre Reaktionsprodukt.

In den Röhren befand sich eine graugelbe, körnig bis blättrig krystallinische Masse und daneben viel braunes Oel. Den Röhreninhalt habe ich unter Destillation mit überhitztem Wasserdampf, Anwendung von Säure, von Lauge, dann durch Lösen in kochendem Benzol sammt theilweisem Füllen mit Ligroin u. s. w. so verarbeitet, wie früher Gesagtem zu entnehmen ist.

Wiederum wurden weiße, blättrige Krystalle mit dem Schmelzpunkte 152° erhalten.

Die Analyse der auf verschiedenem Wege erlangten Substanz bestätigte, dass in ihr das diphenylirte Paraphenylendiamin



gegeben war.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₈	216	83.08	83.11	83.06	—	>
H ₁₆	16	6.15	6.26	6.27	—	>
N ₂	28	10.77	—	—	11.09	>
	260	100.00.				

Das Diphenyl-*p*-phenylendiamin bildet schöne, farblose Blättchen von schon mehrfach erwähntem Schmelzpunkt, destillirt bei hoher Temperatur unverändert über.

In warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Aether und Chloroform ist das Diamin leicht löslich, weniger leicht löst es sich in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Das Diphenyl-*p*-phenylendiamin liefert einige charakteristische Farbenreaktionen.

Durch concentrirte reine Schwefelsäure wird es farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirschrothe bis fuchsinrothe Färbung; je nach der Menge des Oxydationsmittels. Diese Erscheinung giebt ein gutes Erkennungsmittel dieses Körpers ab.

Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingirt die schwefelsaure Lösung rothviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlasst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Diamin zusammengebracht, färbt sich intensiv blutroth.

Salzsaures Diphenyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_{18}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$.

Diese Verbindung scheidet sich aus der Benzollösung des Diamins beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ab, theils in weissen feinen Nadeln, theils auch als körnig krystallinische, graulichweisse Masse.

Durch Wasser wird das salzsaure Salz leicht und vollständig zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
Chlorgehalt	21.32	21.35 pCt.

Diacetyldiphenyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_6H_4 \{ N C_6H_5 \cdot C_2H_3O \}_2$.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf circa 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt habe ich in Wasser eingetragen, die hierbei ausgeschiedene, körnig krystallinische Masse mit verdünnter Sodalösung digerirt, darauf abgewaschen, endlich in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht.

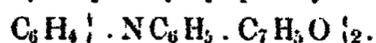
Aus dem hellgelben Filtrat krystallisirten nach einigem Stehen beinahe weisse, kleine derbe Tafeln bis kurze Prismen, Schmelzpunkt 191.7°. Die Acetylverbindung löste sich leicht in warmem Benzol und in Chloroform, weniger leicht in heissem Alkohol, ziem-

lich schwer in kaltem Benzol oder Alkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C ₂₂	264	76.74	77.15 pCt.
H ₂₀	20	5.84	6.05 »
N ₂	28	8.14	— »
O ₂	32	9.31	— »
	468	100.00.	

Dibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin,



Wird das Diphenyl-*p*-phenylendiamin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 180° erhitzt, so entweicht sehr reichlich Chlorwasserstoff. Aus der gelbbräunlichen Lösung schossen beim Erkalten körnig krystallinische Bildungen an, welche ich vom anhängenden Benzoylchlorid durch warme Sodalösung befreit, dann ausgewaschen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt habe. Dabei erhielt ich gelbliche Nadeln, die sich durch Umkrystallisiren nur schwer entfärben liessen.

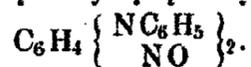
Besser ist es, die körnig krystallinische Masse in siedendem Benzol zu lösen, hierauf Ligroin zuzusetzen, bis eine Fällung eingetreten ist und nun bei Siedhitze zu filtriren. Das Filtrat lieferte schon annähernd weisse Nadeln und wurden dieselben durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren völlig weiss und rein erhalten.

Die Benzoylverbindung wird von heissem Benzol, Toluol, Amylalkohol, Chloroform ziemlich leicht, von kaltem Benzol spärlich gelöst und nur sehr wenig von Ligroin, ebenso von kaltem Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 218.5°.

Die Analyse stimmte auf das Dibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₃₂	384	82.05	81.73	— pCt.
H ₂₄	24	5.13	5.21	— »
N ₂	28	5.98	—	6.19 »
O ₂	32	6.84	—	— »
	468	100.00.		

Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin,



Versetzt man eine kalt gesättigte Eisessiglösung des Diphenyl-*p*-phenylendiamins mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr concentrirter wässriger Lösung, so schiessen nach einigem

Stehen schön goldgelbe, glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltrirt mit etwas Eisessig, dann Alkohol ausgewaschen, schliesslich im Exsiccator oder bei mässiger Wärme (50°) getrocknet wurden.

In der Mutterlauge veranlasste Wasser einen gelblichen flockigen Niederschlag, ich habe denselben jedoch wegen seiner weniger guten Eigenschaften nicht näher untersucht.

Die goldgelben Krystallblättchen wurden bei 50–60° bis zu konstantem Gewicht behutsam getrocknet, dann analysirt, wobei sie sich als das erwartete Dinitrosamin erwiesen.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C ₁₈	216	67.93	68.13	—	pCt.
H ₁₄	14	4.40	4.79	—	»
N ₄	56	17.61	—	17.32	»
O ₂	32	10.06	—	—	»
	318	100.00.			

Der Nitrosokörper löst sich nur schwer in Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen intensiv roth, wahrscheinlich unter Zersetzung. Heftig wirkende Reduktionsmittel, so Zinkstaub und Eisessig, lassen aus dem Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin wieder Diphenyl-*p*-phenylendiamin entstehen, welches an den Eigenschaften, Schmelzpunkt 152° und an Farbenreaktionen sicher erkannt wurde.

Uebergiesst man Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich sofort schön kirschroth bis fuchsinroth, in Gegenwart von Phenol sticht die Farbe mehr ins Violette.

Versuche zur Darstellung des Paratolylphenyl-*p*-phenylendiamins.

Da das *p*-Oxydiphenylamin beim Erhitzen mit Anilin in Diphenyl-*p*-phenylendiamin übergeht, so war, wenn das Anilin durch Toluidin ersetzt und sonst c. p. operirt wurde, ein gemischtes Diamin, das Paratolylphenyl-*p*-phenylendiamin.



zu erwarten.

Diese Erwartung ist allerdings vorläufig nicht in Erfüllung gegangen.

Ich habe die Darstellung des gemischten Diamins einmal unter Zuhilfenahme von Chlorzink allein, dann von Chlorzink mit Chlorcalcium (als wasserentziehendes Mittel) versucht.

p-Oxydiphenylamin, *p*-Toluidin und Chlorzink wurden im Verhältniss von 1:2:1 Molekülen, 8—10 Stunden auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine grauviolette, durchweg blättrig krystallinische Masse. Da allfällig entstandenes *p*-Tolylphenyl-*p*-phenylendiamin, nach den mit dem diphenylierten Diamin gemachten Erfahrungen, in verdünnten Säuren und in Lauge unlöslich sein musste, so habe ich das Reaktionsprodukt 1) mit verdünnter Salzsäure, 2) mit Natronlauge ausgekocht, darauf behufs weiterer Reinigung mit kochendem Eisessig behandelt und aus der hierbei gebildeten, dunkelvioletten Lösung durch Wasser gefällt. Der massenhafte grauviolette Niederschlag wurde mit reinem, dann ammoniakhaltigem Wasser (Umschlag der Farbe ins gelblichbräunliche), nachher bei hoher Temperatur mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei ging eine gelbliche, nur wenig deutlich blättrig krystallinische Masse über. Ich habe sie in kochendem Benzol aufgenommen, zur dunkeln Lösung Ligroin gesetzt, bis eine mässige Fällung entstanden war und diese abfiltrirt. Das nur noch wenig gefärbte Filtrat setzte beim Erkalten massenhaft Krystallblätter ab, welche ein- bis zweimal aus warmem Benzol umkrystallisirt und so durchaus farblos erhalten wurden. Ihr konstanter Schmelzpunkt war 182°.

Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation schossen nur wenig deutliche Blätter an und zwar untermischt mit körnigen Bildungen. Der Schmelzpunkt dieser zweiten Krystallisation lag bei circa 147—148°, während derjenige der ersten Krystallisation zu etwa 171° befunden worden war.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren der zweiten, sowie der dritten und vierten Krystallisation wurden relativ schwer lösliche, farblose, stark glänzende Blätter (Schmelzpunkt 182°), andererseits aus den Mutterlängen körnige bis blättrige Bildungen erhalten. Letztere Substanz schmolz gegen 151°; sie stimmte in den Farbenreaktionen u. s. w. überein mit den Diphenyl-*p*-phenylendiamin und ist wohl sicher, dass dieser Körper, obschon nicht absolut, rein erhalten worden war.

Da die oben erwähnte Destillation mit überhitztem Wasserdampf nur bei relativ sehr hoher Temperatur gelingt und vielleicht in Folge dieses ein secundärer Process unterlaufen war, so wurde bei weiteren Versuchen von der Destillation abgesehen.

Ich wandte übrigens nunmehr ein Gemisch von *p*-Oxydiphenylamin und *p*-Toluidin mit Chlorcalcium-Chlorzink an. Molekularverhältniss 1:2:4:1/2. Das Gemisch wurde 10 Stunden auf 210° erhitzt. Rohrinhalt eine zweiseichtige, unten weisse, jedenfalls unorganische, oben grauviolette blättrig krystallinische Masse.

Der Rohrinhalt wurde nun behufs Isolirung des erwarteten disubstituirten Phenylendiamins in kochendem Eisessig gelöst, durch Wasser wieder gefällt, mit Lauge ausgekocht, dann aus Benzol, später aus Benzol-Ligroin krystallisirt und umkrystallisirt. Auch so erhielt ich farblose, glänzende Krystallblättchen mit dem Schmelzpunkt 182° und wenig deutlich krystallinische, überwiegend körnige Mutterlaugensubstanz, welche bis 151° schmolz und die Farbenreaktionen des Diphenyl-*p*-phenylendiamins zeigte.

Die Analyse der Krystallblätter sprach für das Vorliegen des *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamins,



	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₂₀	240	83.33	82.94	—	
H ₂₀	20	6.94	6.98	—	»
N ₂	28	9.72	—	10.10	»
	288	100.00			

Das *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin unterscheidet sich übrigens in der procentischen Zusammensetzung nur wenig von dem *p*-Tolylphenyl-*p*-phenylendiamin, weshalb die Elementaranalyse nicht entscheidend sein konnte.

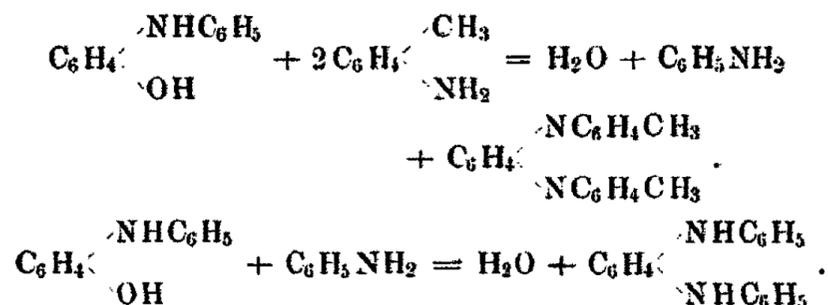
Dagegen kommt in Betracht, dass die schönen Krystallblätter in allen Eigenschaften übereinstimmen mit *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin, welches von anderer Seite im hiesigen Laboratorium aus Hydrochinon und *p*-Toluidin dargestellt worden ist.

Beide Körper haben denselben Schmelzpunkt, nämlich 182°. Durch concentrirte Schwefelsäure gehen beide Präparate farblos in Lösung und wird diese durch eine Spur Salpetersäure, eines Nitrats oder Nitrats prachtvoll und in vollständig derselben Nuance blau gefärbt.

Die Reaktion ist ungemein charakteristisch, sie beweist in Verbindung mit den übrigen Daten durchaus sicher, dass beim Erhitzen des *p*-Oxydiphenylamins mit *p*-Toluidin *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin gebildet worden ist. Daneben entsteht auch Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Das *p*-Oxydiphenylamin und *p*-Toluidin wirken wohl am wahrscheinlichsten so auf einander ein, dass in erster Linie als Durchgangsverbindung Tolyphenyl-*p*-phenylendiamin auftritt, welches dann in eine gleiche Anzahl Moleküle des diphenylirten und ditolyirten Diamins zerfällt. Doch verdient immerhin Untersuchung, ob nicht eine Massenwirkung statthaben und etwa auch in dieser Weise aus der hypothetischen Tolyphenylverbindung neben Anilin der Ditolylkörper entstehen kann. Oder es lässt sich auch denken, die Reaktion ver-

laufe so, dass der Anilinrest des *p*-Oxydiphenylamins durch *p*-Toluidin verdrängt unter Entstehen von Ditotyl-*p*-phenylendiamin frei werde und dann auf noch unverändertes *p*-Oxydiphenylamin unter Bildung von Diphenyl-*p*-phenylendiamin einwirken könne.



Versuche über bezügliche Verhältnisse sowie über die Einwirkung verschiedener, auch mehrwerthiger Amine auf einatomige und mehratomige Phenole und Alkohole sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Auch behalte ich mir vor, die isomeren Oxydiphenylamine und Diphenylphenylendiamine einlässlicher zu untersuchen, Derivate derselben darzustellen und insbesondere die Reaktionen von Hofmann, Baeyer mit Jodalkylen, Phtalsäure u. s. w. mit denselben auszuführen.

Zusammenfassung.

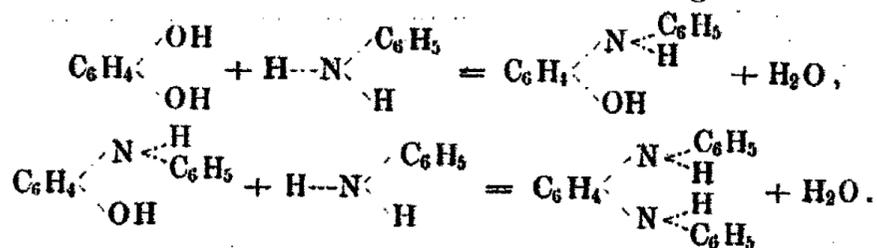
Wird Resorcin oder Hydrochinon mit Chlorcalciumanilin auf 250° bis 270° oder nur allein mit Anilin auf 300° erhitzt, so entsteht ganz überwiegend das Meta- bzw. Para-Oxydiphenylamin. Besonders interessant erscheint, dass Resorcin und Hydrochinon mit Anilin ohne weiteres beim Erhitzen ausgiebig reagieren.

Doch geht die Reaktion, obschon nicht in erheblichem Betrage, über die Monoxykörper hinaus, ruft so die Bildung von Diphenyl-*m*- und Diphenyl-*p*-phenylendiamin hervor.

Die Ausbeute an *m*-Oxydiphenylamin betrug unter normalen Verhältnissen 70—80 pCt., diejenige beim isomeren Parakörper sogar 80—90 pCt. der theoretischen Menge und lassen sich diese Körper in jeder beliebigen Quantität darstellen.

Wo es auf die Darstellung speciell der diphenylirten Phenylendiamine ankommt, verwendet man am besten ein Gemisch von Chlorzinkanilin mit überschüssigen Chlorcalciumanilin. Durch diese Mischung vollzieht sich an genannten Dioxybenzolen auch die zweite Phase ihrer Metamorphose schon bei 200° oder wenig darüber und zwar in ausgiebigem Betrage; allerdings war immer noch etwas Monoxyverbindung nachzuweisen.

Als Ausdruck für die Umsetzungen wie des Resorcins so auch des Hydrochinons mit Anilin haben wir die Gleichungen:



Die zwei Oxydiphenylamine vereinigen, wie a priori zu gewärtigen, mit dem Charakter einwerthiger Phenole auch denjenigen schwacher, einsäuriger Basen, wogegen die diphenylirten Phenylendiamine sich ausschliesslich wie schwache, zweisäurige Basen verhalten.

Charakteristisch für die primären Derivate im Gegensatz zu den sekundären ist ihre Löslichkeit nicht nur in verdünnten Laugen, sondern auch in verdünnten Mineralsäuren. Aus ersteren Lösungen werden sie durch Essigsäure, aus letzteren durch Acetate gefällt.

Die Destillation der beiden Oxydiphenylamine durch überhitzten Wasserdampf gelingt leicht, diejenige der phenylirten Diamidverbindungen nur schwierig und bei hoher Temperatur.

Durch Zinkstaub bei schwacher Glühhitze werden die Oxydiphenylverbindungen zu Diphenylamin reducirt. Daneben entsteht Anilin.

m-Oxydiphenylamin.

Weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 81.5—82°. Ist erheblich löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Dargestellte Derivate:

Chlorhydrat $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl}$,

Sulfat $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{SO}_4$,

Barytsalz $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorhydrat und Sulfat bilden Nadeln. Beide werden schon durch kaltes Wasser zersetzt. Die Baryumverbindung krystallisirt in weissen, benzidinartig glänzenden Blättchen.

Diphenyl-*m*-phenylendiamin.

Farblose, verflachte Nadeln. Schmelzpunkt 95°. Wird von kaltem Alkohol wenig, von heissem Alkohol und von kaltem Benzol reichlich, von warmem Benzol und Aether leicht gelöst. — Dargestellt wurden:

Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2$,

Acetylyerbindung, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, Schmp. 163°,

Benzoylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, Schmp. 183°,

Nitrosoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO})_2$, Schmp. 102°.

Das feinnadlige Chlorhydrat ist zersetzlich wie die entsprechende Verbindung des Monooxydiphenylamins. Die Acetyl- und Benzoylverbindung krystallisiren leicht, sind farblos, der Nitrosokörper dagegen bildet gelbe Krystallnadeln.

Zerrührt man eine Spur der Nitrosoverbindung in concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich diese intensiv violettblau. Weniger prägnant ist die Reaction, wenn zur Schwefelsäurelösung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins etwas Natriumnitrit gesetzt wird.

p-Oxydiphenylamin.

Flitter bis Blätter. Schmelzpunkt 70°. Löst sich wenig in Ligroin, kaltem Wasser, reichlich in heissem Wasser, auch reichlich in kaltem und leicht in heissem Weingeist.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{11}NO \cdot HCl$.

Weisse Nadelchen; durch Wasser leicht zersetzt.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Farblose, glänzende Krystallblätter. Schmelzpunkt 152°. Spärlich löslich in kaltem Weingeist, reichlicher in heissem, dann in kaltem Benzol, leicht löslich in siedendem Benzol, Aether und Chloroform.

Dargestellte Abkömmlinge:

Chlorhydrat, die Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung.

Diese Substanzen stimmen in der Zusammensetzung mit den analogen Derivaten des Diphenyl-*m*-phenylendiamins überein, krystallisiren gleichfalls leicht, sind im Ganzen schwerer löslich.

Schmelzpunkt des Acetyl- und Benzoylkörpers 191.7 und 218.5°.

Die Lösung des Diphenyl-*p*-phenylendiamins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch etwas Salpetersäure oder Salpeter intensiv und schön kirsch- bis fuchsinroth, besonders schön ist die Farbenerscheinung, wenn man zur Schwefelsäure fertige Nitrosoverbindung setzt.

Beim Erhitzen des *p*-Oxydiphenylamins mit Chlorealcium- und Chlorzink-*p*-Toluidin entstand nicht tolylirtes und zugleich phenylirtes Paraphenylendiamin, sondern ein anderer elegant krystallisirender Körper, welcher, nach seiner Analyse sowie nach der genauen Uebereinstimmung mit einem im hiesigen Laboratorium aus Hydrochinon und *p*-Toluidin dargestellten Verbindung, nur das Diparatolyl-*p*-phenylendiamin sein kann. Daneben entsteht Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Hrn. Prof. Dr. Victor Merz spreche ich für die mir ununterbrochen in Rath und That geleistete Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus.

Universität Zürich, November 1883.

497. J. Plöchl: Ueber Phenylglyoxidsäure (Phenyloxaocrylsäure).

[Erste Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Döbner.)

Wohl eine der fruchtbringendsten Synthesen auf dem Gebiete der aromatischen Chemie verdanken wir der von Perkin gefundenen Reaktion, welche abgesehen von ihrer hohen wissenschaftlichen Bedeutung auch grosses praktisches Interesse erlangt hat. Mit dem Studium des Mechanismus dieser Reaktion und ihrem weiteren Ausbau haben sich in den letzten Jahren mehrere Chemiker befasst und ist es besonders Fittig gelungen den Chemismus dieser Reaktion klar zu legen.

Zur Lösung einzelner in das Arbeitsgebiet des hiesigen Laboratoriums einschlägiger Fragen habe auch ich mich seit einiger Zeit dieser Reaktion bedient und durch die Synthese der α -Chlorzimmtsäure¹⁾ die fragliche Constitution der Halogenzimmtsäuren festgestellt. Von weiterem Interesse schien es mir die Darstellung anderer substituierter Zimmtsäuren, z. B. der Amidozimmtsäuren, die durch Einwirkung von Ammoniak nicht erhalten werden können, durch diese Reaktion anzustreben. Zu diesem Zweck wurden Benzaldehyd, Glycocoll (auch schwefelsaures Glycocoll) mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es konnten jedoch daraus auf keine Weise zur Untersuchung einladende Körper, sondern nur Schmierer erhalten werden.

Bessere Resultate erzielte ich bei Anwendung von Hippursäure statt Glycocoll. Dabei verhehlte ich mir nicht, dass bei einer Reaktion zwischen Benzaldehyd und Hippursäure sich auch das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom der Hippursäure betheiligen konnte, eine Vermuthung die sich auch nachträglich bestätigte.

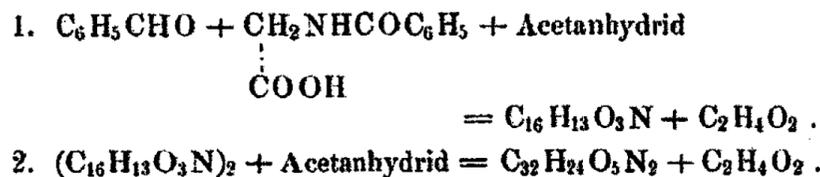
Erhitzt man Benzaldehyd und Hippursäure mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid so lange, bis vollständige Lösung der Hippursäure eingetreten ist, so krystallisiren beim Erkalten prächtig glänzende Nadeln von gelber Farbe aus. Die Hauptmenge des bei dieser Reaktion entstandenen Condensationsproduktes wird aus der essigsauren Lösung durch Wasser abgeschieden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Körper rein erhalten. Die Ausbeute beträgt gegen 80 pCt. der theoretischen. Die neue Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 164—165°, reagirt schwach alkalisch, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. Die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1945.

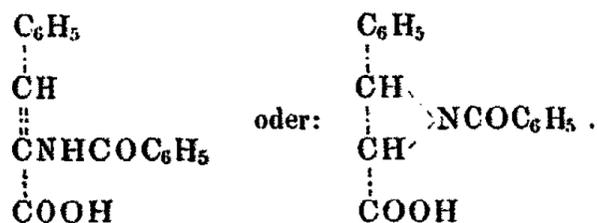
Analysen des Körpers von verschiedener Darstellung ergaben Zahlen, welche gut mit der Formel $C_{32}H_{24}O_5N_2$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	74.41	74.3	74.28 pCt.
H	4.65	4.58	4.73 »
N	5.42	5.47	5.54 »

Demnach ist die Reaktion im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:



Nach seinem Verhalten, bei geeigneter Behandlung mit wässrigen Alkalien oder Säuren Wasserbestandtheile aufzunehmen und in eine Säure überzugehen, stellt der Körper das Anhydrid einer Benzoylamido- resp. Benzoylimidozimmtsäure dar von der Zusammensetzung:



Das Anhydrid ist ein sehr beständiger Körper und lässt sich nur schwierig in die entsprechende Säure überführen. Es gelingt am besten durch zweitägiges Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren am aufsteigenden Kühler oder rascher im zugeschmolzenen Rohr beim vorsichtigen Erwärmen auf 100° . Hierbei ist zu beachten, dass man das Erhitzen unterbrechen muss, sobald die gelbe Farbe des Anhydrids verschwunden und durch die weisse der entstandenen Säure ersetzt ist, um einer tiefer greifenden Zersetzung dieser vorzubeugen. Die Verseifung des Anhydrids mit Alkalien vorzunehmen ist nicht zu empfehlen, da die gebildete Säure der weiteren zerstörenden Einwirkung des überschüssigen Alkalis ausgesetzt ist und so die Ausbeute beträchtlich verringert wird.

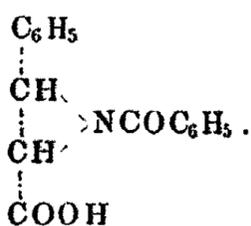
Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die neue Säure in prächtig glänzenden der Hippursäure ganz ähnlichen Krystallnadeln erhalten, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Sie schmilzt bei 225° unter Zersetzung, löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether und Alkohol.

Die Analyse der reinen Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N$
	I.	II.	
C	71.78	71.72	71.91 pCt.
H	5.23	5.09	4.90 »
N	5.19	5.31	5.24 »

Wie schon erwähnt, sind zwei Constitutionsformeln für diese Säure möglich, nämlich die einer Benzoylamido- oder Benzoylimidozimmtsäure; BrH liess sich an die Verbindung nicht anlagern. Die Einwirkung von salpetriger Säure lieferte keine Nitroso-Verbindung.

Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass die Säure unter Mitwirkung des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatoms der Hippursäure entstanden ist und ihr demnach die folgende Constitution zukommen muss:



Diese Anschauung wird auch durch die im Nachfolgenden ausführlicher angegebene Zersetzungsweise gestützt.

Die Benzoylimidozimmtsäure erleidet bei längerem Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, sowie bei anhaltendem Kochen mit Alkalien am aufsteigenden Kühler eine tiefgreifende Zersetzung. Verschiedene, mit aller Vorsicht ausgeführte Versuche, durch blosse Abspaltung von Benzoësäure zur freien Imidozimmtsäure zu gelangen, blieben erfolglos, so dass deren Existenzfähigkeit zweifelhaft erscheinen muss. Mit der Abspaltung der Benzoësäure wird nämlich gleichzeitig sämtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak eliminirt und man erhält in beiden Fällen, gleichgiltig, ob man die Zersetzung mit Säuren oder Alkalien vorgenommen hat, neben Benzoësäure und Ammoniak eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9O_3$.

Zur vortheilhaften Gewinnung derselben kann man auf zweierlei Art verfahren:

1. Man erhitzt die Benzoylimidozimmtsäure mit verdünnter Salzsäure im Rohr bei 120° so lange, bis die weisse, feste Säure in eine ölige Masse übergegangen ist. (Weiteres Erhitzen ist der Erzielung einer guten Ausbeute nachtheilig.) Nach dem Erkalten zeigt sich beim Oeffnen des Rohres immer etwas Druck, welcher von Kohlensäure herrührt, die durch Zersetzung einer geringen Menge der neuen Säure entstanden ist. Der Röhreninhalt besteht nunmehr aus Salmiak,

Benzoësäure, der neuen Oxysäure und einem indifferenten Körper, der beim Behandeln des Gemenges mit kohlensaurer Natronlösung zurückbleibt. Was zunächst diesen unlöslichen Körper anlangt, so erhält man ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und Petroleumäther in prächtig schillernden, platten Nadeln, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Er schmilzt bei 171° . Beim Erhitzen im offenen Rohr entwickelt er veilchenartig riechende Dämpfe. Nach Analyse und Eigenschaften unterliegt es kaum einem Zweifel, dass man es mit einem polymeren Phenyläthylenoxyd zu thun hat. Uebrigens hoffe ich, später Ausführliches über die Natur dieses Körpers mittheilen zu können. In der alkalischen Lösung befindet sich neben Benzoësäure die neue Säure und kann durch vorsichtigen Säurezusatz von ersterer leicht getrennt werden. Zunächst wird die Benzoësäure abgeschieden, und erst wenn diese vollständig gefällt ist, beginnt bei weiterem Mineralsäurezusatz die ölige Abscheidung der Oxysäure.

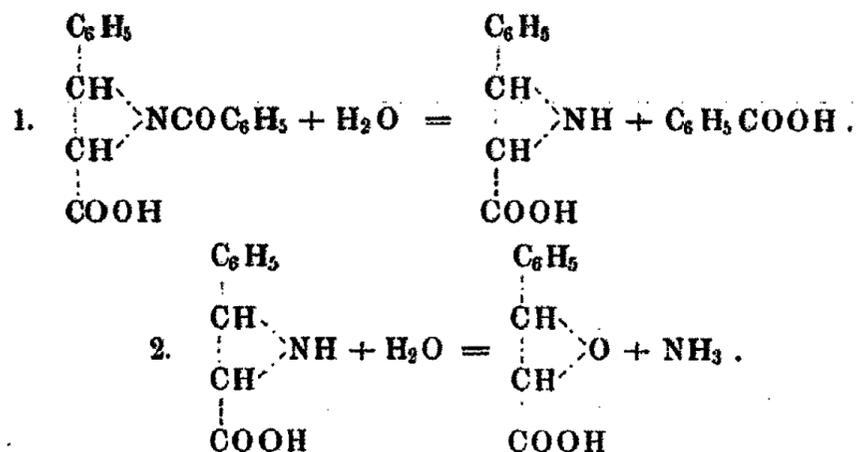
2. Die Benzoylimidozimmtsäure wird mit mindestens 2 Äquivalent Kali so lange gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierbei treten immer geringe Mengen Bittermandelöl auf, welches, mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigend, im Kühlrohr in einzelnen Oeltröpfchen, sichtbar wird; auch riecht die Flüssigkeit nach dem Erkalten deutlich nach Benzaldehyd. Aus dieser alkalischen Lösung wird nun die Säure in derselben Weise, wie oben angegeben, abgeschieden. Zunächst fällt die Benzoësäure aus und dann die Oxysäure. Zur völligen Abscheidung der Säure ist es nothwendig, die Flüssigkeit einen Tag stehen zu lassen.

Die auf diese Weise erhaltene Oxysäure stellt unter dem Mikroskop sechsseitige Täfelchen vor, ist eine sehr kräftige Säure, treibt Benzoësäure aus, löst sich ungemein wenig in Wasser, selbst in heissem, scheidet sich aber aus ihrer Salzlösung auf Zusatz von Mineralsäure erst allmählich und nach längerem Stehen vollständig ab. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus Chloroform krystallisirt sie in prächtig atlasglänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei $154-155^{\circ}$ unter Kohlensäureentwicklung. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Fe_2Cl_6 eine intensiv grüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$
	I.	II.	
C	65.88	65.74	65.85 pCt.
H	5.31	5.16	5.87 »

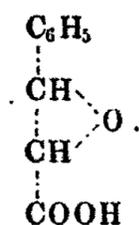
Nach ihrer Entstehung ist man wohl berechtigt, der Säure die nachstehende Constitution beizulegen:



Da nun vorstehende Formel der gegenwärtig allgemein gebräuchliche Ausdruck für eine schon längst bekannte Säure, die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure, ist, meine neue Oxysäure aber gänzlich verschieden von dieser ist, so schien eine vergleichende Untersuchung beider umso mehr geboten, als die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure in den letzten Jahren erhöhtes Interesse erlangt hat und ein Beweis für die Richtigkeit dieser ihr vindicirten Constitutionsformel bisher von keiner Seite erbracht wurde.

Glaser ¹⁾ selbst, welcher sie zuerst dargestellt hat, blieb unentschieden, welche Constitution er ihr zuerkennen sollte. Andere Chemiker hielten sie später für Phenylpyrotraubensäure, eine Ansicht, welche auch nicht einen einzigen Wahrscheinlichkeitsgrund für sich hat.

Erst Erlenmeyer ²⁾ sprach die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure auf Grund theoretischer Betrachtungen bestimmt als wahre Oxysäure an, nannte sie nachträglich nach Analogie mit der Oxyacrylsäure (Oxypropionsäure), für welche Melikoff ³⁾ den Namen Glycidsäure vorgeschlagen, dementsprechend Phenylglycidsäure, und stellte für sie die Formel auf:



Es ist nun nicht zu läugnen, dass die Erlenmeyer'sche Formel vieles für sich hat und den übrigen weitaus vorzuziehen ist. Bringt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 100.

²⁾ Diese Berichte XIII, 957.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1097.

man jedoch diese Anschauung mit einzelnen bereits bekannten und weiter mit den im Nachstehenden ausführlich mitgetheilten, experimentellen Thatsachen in Zusammenhang, so ist nicht zu verkennen, dass auch der von Erlenmeyer angegebene Ausdruck für die Constitution des phenoxacrylsauren Kalis an Wahrscheinlichkeit verliert.

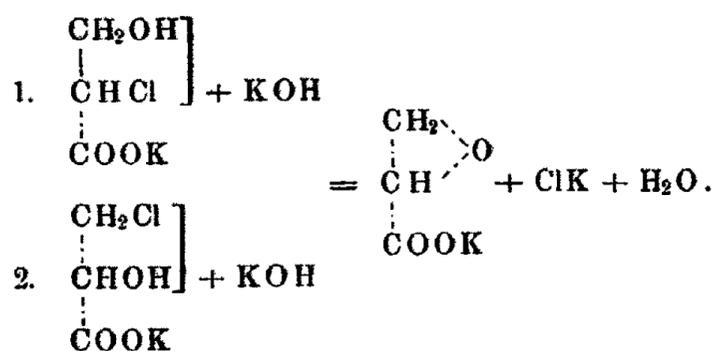
Wie die beiden Dichlorhydrine durch geeignete Behandlung mit Alkalien in dasselbe Epichlorhydrin übergehen, ebenso lassen sich die beiden Chlormilchsäuren, sowohl die β -Chlormilchsäure von O. v. Richter und von Erlenmeyer¹⁾, als die α -Chlormilchsäure von Melikoff²⁾ in eine und dieselbe Glycidsäure überführen.

Die beiden, den Halogenmilchsäuren der Fettreihe correspondirenden Glieder der aromatischen Reihe sind die Glaser'sche³⁾ Phenyl- α -brommilchsäure und die jüngst von Lipp⁴⁾ und Leschhorn⁵⁾ aus Styrcerinsäure durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene Phenyl- β -brommilchsäure.

Es stand nun zu erwarten, dass diese beiden verschiedenen Phenylbrommilchsäuren bei geeigneter Behandlung mit alkoholischem Kali das gleiche phenoxacrylsäure (phenylglycidsäure) Kali liefern würden, vorausgesetzt, dass auch hier wie in der Fettreihe das Bromatom mit dem Hydroxylwasserstoff als Bromwasserstoff abgespalten wird. Tritt jedoch Halogen mit den am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatomen aus, so müssen die Kalisalze der beiden ungesättigten Hydroxyzimmtsäuren entstehen.

Zur Erläuterung des Gesagten dienen nachstehende Gleichungen:

I.



¹⁾ Diese Berichte XIII, 457.

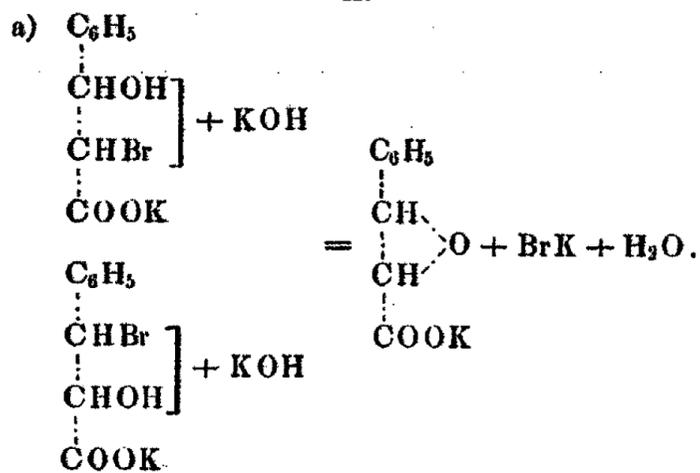
²⁾ Diese Berichte XIII, 271.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 83.

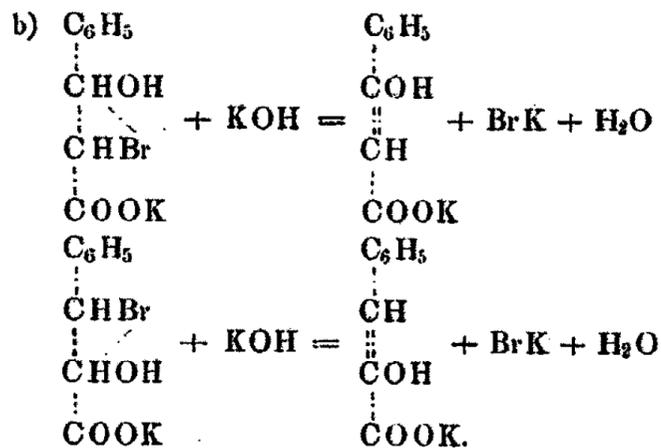
⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1290.

⁵⁾ Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht.

II.



oder:



Behandelt man nun Phenyl- β -brommilchsäure mit alkoholischem Kali, so entsteht in der Hauptsache Harz (polymerisierter Phenyläthylaldehyd), ausserdem aber erhält man in geringer Menge die Kalisalze zweier verschiedenen Säuren, welche beide nicht identisch sind mit dem Glaser'schen phenyloxyacrylsäuren Kali, deren eines beim Versetzen mit Mineralsäure dieselben Zersetzungsprodukte liefert wie das phenyloxyacrylsäure Kali, nämlich Phenyläthylaldehyd und Styrcerinsäure, deren anderes jedoch durch Mineralsäure eine beständige Säure liefert, die identisch ist mit der von mir gefundenen Phenylglycidsäure, wodurch meine Voraussetzung eine erfreuliche Bestätigung findet. Sie schmilzt wie diese bei 154—155° unter Kohlensäureentwicklung, ist sehr wenig löslich in Wasser und giebt die für meine Säure sehr charakteristische intensiv grüne Eisenreaktion. Diese Säure entsteht auch immer beim Kochen der Phenyl- β -brommilchsäure mit wässrigen Alkalien, jedoch in ausserordentlich geringer Menge, während hauptsächlich Phenyläthylaldehyd gebildet wird.

Aus der Phenyl- α -brommilchsäure konnte diese Säure beim Behandeln mit alkoholischen oder wässrigen Alkalien nicht erhalten werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Abspaltung von BrH aus der Phenyl- β -brommilchsäure in der That im Sinne der beiden oben angeführten Gleichungen [II, a und b] erfolgt, während die Phenyl- α -brommilchsäure den BrH nur im Sinne der Gleichung II, b abgibt.

Um weitere Analogien meiner Oxysäure mit der Glycidsäure der Fettreihe festzustellen, habe ich das Verhalten derselben gegen Ammoniak geprüft.

Die Glycidsäure der Fettreihe geht hierbei bekanntlich in eine dem Serin isomere Amidomilchsäure¹⁾ über.

Meine Oxysäure liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° eine schön krystallisirte Phenylamidomilchsäure, welche bei 189—190° ohne Zersetzung schmilzt, während die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure unter den gleichen Verhältnissen keine Amidosäure bildet. Die so dargestellte Amidosäure ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in prismatischen Formen. Die Amidogruppe scheint sich in der β -Stellung zu befinden, da die Säure bei anhaltendem Kochen mit Kali wieder Ammoniak entwickelt.

Die Glycidsäure der Fettreihe lagert ferner Halogenwasserstoff an und geht in β -Halogenmilchsäure²⁾ über, welche sehr beständig ist und gut krystallisirte Salze bildet.

Meine Oxysäure nimmt keinen BrH auf und verhält sich hierin ganz wie die Epihydrincarbonsäure von Paschke³⁾ und Hartenstein⁴⁾.

Auch die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure vermag keinen Halogenwasserstoff anzulagern.

Dieses scheinbar abnorme Verhalten meiner Säure gegen BrH erklärt sich leicht dadurch, dass einerseits der ausserordentlich negative Charakter der Verbindung der Anlagerung von BrH Widerstand leistet, andererseits der Uebergang der beständigen gesättigten Phenylglycidsäure durch Addition von BrH in eine unbeständigere Verbindung die Phenyl- β -brommilchsäure a priori unwahrscheinlich ist. Aehnliche Gründe dürften auch für die Epihydrincarbonsäure bestehen, welche bei Aufnahme von BrH in eine γ -Brom- β -hydroxybutter-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 958 u. 1077.

²⁾ Diese Berichte XIII, 271 u. 958.

³⁾ Journ. pr. Chem. [2], 1. 82.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. [2], 7. 297.

säure übergehen müsste, die jedenfalls auch sehr unbeständiger Natur wäre und leicht zur Lactonbildung Veranlassung geben könnte.

Gebührt dem Glaser'schen phenyloxyacrylsäuren Kali die von Erlenmeyer vorgeschlagene Constitution, so wäre zu erwarten, dass sie bei der Reduktion in die beständigere der beiden Phenylmilchsäuren, also in die α -Phenylmilchsäure Erlenmeyer's überginge. Sie giebt aber in der That nicht die α -, sondern die β -Phenylmilchsäure vom Schmp. 94°. Diese Reduktion ist bisher nicht gelungen; ich kam aber zu dem gewünschten Resultat, als ich statt des Kaliumsalzes der Säure den Ester derselben der Reduktion mit Natriumamalgam unterwarf.

Die erwartete α -Phenylmilchsäure entsteht dagegen leicht, wenn man meine Oxysäure mit Natriumamalgam reducirt, und sie ist durch ihren Schmelzpunkt und die von Erlenmeyer für die α -Säure angegebenen Eigenschaften zweifellos charakterisirt.

Diese Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen:

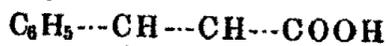
1. Das aus der Phenyl- α -brommilchsäure von Glaser dargestellte phenoxacrylsäure Kali besitzt die von Erlenmeyer angenommene Struktur nicht, ist auch kein phenylpyrotraubensaures Salz, sondern β -hydroxyzimmtsäures Kali



2. Die aus der isomeren Phenyl- β -brommilchsäure erhaltenen Kalisalze sind nicht identisch mit dem Glaser'schen; das eine ist α -hydroxyzimmtsäures Kali $\text{C}_6\text{H}_5::\text{CH}::\text{COH---COOK}$. Das andere phenylglycidsäures Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH---COOK}$.

O

3. Meine neue Oxysäure ist die wahre Phenylglycidsäure:



O

Hieran anknüpfend möchte ich neuerdings¹⁾ darauf hinweisen, welch' wesentlichen Einfluss der Eintritt der Phenylgruppe auf den Charakter der Verbindungen ausübt. Während die beiden Halogenmilchsäuren der Fettreihe beständige und gut krystallisirte Salze bilden, zeigen die beiden Phenylhalogenmilchsäuren, obwohl für sich beständig, eine grosse Unbeständigkeit in ihren Salzen. Während die ersteren bei Behandlung mit alkoholischem Kali das gleiche glycidsäure Kali liefern, gaben die der aromatischen Reihe die Kalisalze ungesättigter Hydroxysäuren und die Phenyl- β -brommilchsäure ausserdem in geringer Menge phenylglycidsäures Kali.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1945.

Andererseits zeigen die Glycidsäuren beider Reihen wieder bemerkenswerthe Analogien.

Die Glycidsäure der Fettreihe ist eine beständige Säure und bildet auch beständige Salze; das gleiche Verhalten zeigt die Phenylglycidsäure und ist ihre Beständigkeit ein weiteres Moment für die Annahme einer wahren Glycidsäure, während die Unbeständigkeit der Glaser'schen Phenyl-oxyacrylsäure auf die Gegenwart einer ungesättigten Hydroxysäure hindeutet. Der von Erlenmeyer der Glycidsäure vindicirte Zerfall in Kohlensäure und Phenyläthylaldehyd trifft also nicht für diese zu, sondern für die ungesättigten Hydroxysäuren.

Die hier aufgefundene Thatsache, dass das Glaser'sche phenyl-oxyacrylsäure Kali nicht das Salz einer Glycidsäure, sondern einer β -Hydroxymimtsäure ist, einerseits, die Beständigkeit dieses Kaliumsalzes aber andererseits bringt uns scheinbar mit einem vor einiger Zeit von Erlenmeyer¹⁾ aufgestellten Princip in Conflict, nach welchem alle sekundären und tertiären Alkohole mit doppelt gebundenem Kohlenstoff nicht existenzfähig seien, sondern sich in die entsprechenden Aldehyde resp. Ketone umlagern. Und diese Regel scheint nach Erlenmeyer²⁾ auch Geltung zu haben für die ungesättigten Hydroxysäuren. Es müsste sonach das β -hydroxymimtsäure Kali in benzoylessigsäures und das α -hydroxymimtsäure Kali in phenylpyrotraubensäures Kali übergehen, was nicht der Fall ist.

Will man aber aus den Salzen die entsprechenden Säuren frei machen, so tritt die Erlenmeyer'sche Regel wieder in Kraft und man kann dann mit Hilfe der von Erlenmeyer angenommenen unbeständigen Lactonbildung auch hier die Entstehung von Phenyläthylaldehyd und Glycerinsäure ganz gut erklären.

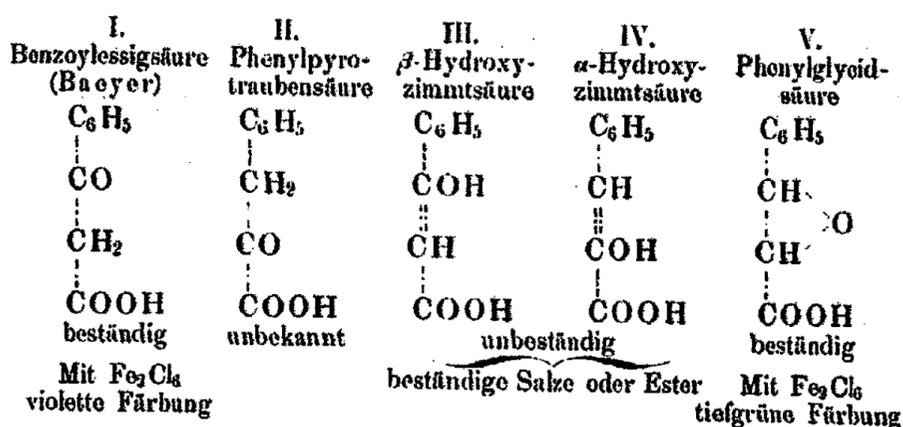
Bekanntlich machen auch die Phenole eine Ausnahme von dieser Regel, und es scheint, dass die Salz- oder Esterbildung bei den Hydroxymimtsäuren denselben Einfluss auf die Beständigkeit der Verbindung ausübt, wie der ringförmige Schluss in den Phenolen.

Von den 5 theoretisch möglichen isomeren Oxysäuren (d. h. den in der Seitenkette oxydirten) der Zimmtsäure und Hydroxymimtsäure sind also bis jetzt 4 bekannt: die Benzoylessigsäure von Baeyer³⁾, die beiden Hydroxymimtsäuren in der Form ihrer Salze oder Ester und die Phenylglycidsäure. Es fehlt somit noch ein Glied dieser Reihe, nämlich die Phenylpyrotraubensäure, deren Darstellung bis jetzt noch nicht gelungen, deren Existenzfähigkeit aber kaum zu bezweifeln ist.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 309.

²⁾ Diese Berichte XIV, 322.

³⁾ Diese Berichte XV, 2705; XVI, 2128.



Es erübrigt zum Schlusse noch einige Worte über die hier beschriebene Condensation im Vergleich mit der Perkin'schen Reaktion anzufügen.

Während bei der Perkin'schen Reaktion das Aldehydsauerstoffatom sich mit zwei Wasserstoffatomen des dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser vereinigt und hierbei Bindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff erfolgt, findet bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Condensation in der Weise statt, dass der Sauerstoff des Aldehydradicals mit je einem Wasserstoff vom Kohlenstoff und Stickstoff der Hippursäure unter Wasserbildung in Reaktion tritt, d. h. es findet eine Condensation in dem Sinne statt, dass sich Kohlenstoff zugleich mit Kohlenstoff und Stickstoff unter Wasserabscheidung verbindet. Diese Reaktion der Hippursäure mit Aldehyden erlaubt eine sehr allgemeine Anwendung und möchte ich bitten, mir dieses Arbeitsgebiet einige Zeit zu überlassen.

München, den 23. November 1883. Chemisches Laboratorium
der technischen Hochschule.

498. F. Urech: Untersuchungen über den Einfluss der Quantität der Bestandtheile der Fehling'schen Kupferlösung auf die Geschwindigkeit der Kupferoxydulausscheidung durch Invertzucker.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Stuttgart.]

Die vorige Untersuchung über diese Reaktionsgeschwindigkeit (diese Berichte XV, 2685) bezog sich auf Anwendung überreaktionsäquivalenter Invertzuckermengen und ergab, dass bei Ueberschuss von Invertzucker auch der Verlauf der Reduktion schneller ist. Es kann ein solches Verhalten schon gefolgert werden aus der Fundamental-

gleichung der Guldberg-Waage'schen Affinitätstheorie — in ihrer Anwendung auf nicht umkehrbare Reaktionen — mit Herbeiziehung des von Ostwald in seinen »Studien zur chemischen Dynamik« aufgestellten und experimentell bewiesenen Satzes: dass die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten sich verhalten wie die Affinitätsgrössen der durch sie verursachten Reaktionen. Affinitätsgrösse eines chemischen Körpers wird als eine Constante definirt, es muss deshalb auch die von den Affinitätsgrössen zweier oder mehrerer an einer Reaktion beteiligten Körper abhängige Reaktionsgeschwindigkeit sich als constanter Werth formuliren lassen, wenn man bei seiner Berechnung aus den Ergebnissen von Parallelversuchen mit variirenden Ingredienzmenngen diese Variationen in der Masse und damit zusammenhängende Aenderungen in der physikalischen Beschaffenheit der Mischung und in der chemischen Umsetzungsgleichung in Rechnung zieht beziehungsweise eliminirt. Dass die chemische Masse auf die Geschwindigkeit des Verlaufs der chemischen Reaktion influiren muss, folgt für partielle Reaktion schon daraus, dass mit Ueberschuss des einen oder anderen entgegengesetzten Ingredienzes oder Ingredienzcomplexes auch eine höhere Grenze der betreffenden Reaktion erreicht wird, was nach der Guldberg-Waage'schen Darlegung ihrer Massentheorie durch den, — gegenüber dem anderen —, grösseren Betrag der Geschwindigkeitsconstante der einen Reaktion bedingt ist. Für nicht umkehrbare Reaktionen, wie die vorliegende eine ist, beschränkt sich die Wirkung der Masse nur auf eine Richtung; im Voraus zugesetzte Mengen des Umsetzungsproduktes üben keine Massenwirkung im Sinne der Guldberg-Waage'schen Gleichung aus, Kupferoxydul schon deshalb nicht, weil es ungelöst sich absetzt; da aber auch ohne dies keine Rückbildung zu Fehling'scher Kupferlösung und Invertzucker möglich ist, so könnten nur etwa Aenderungen der physikalischen Beschaffenheit durch die Umsetzungsprodukte die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen; hierzu müssten aber schon sehr grosse Zusätze in Anwendung gebracht werden. Es ist z. B. die Fluidität eines Reaktionsgemisches nicht überall von so starkem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie man leicht voraussetzen könnte, was meine Bestimmungen der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose in dreimal so viel Invertzucker haltenden Lösungen gezeigt haben (diese Berichte XVI, 766).

Zur Prüfung der Eingangs dieser Mittheilung gemachten Voraussetzung waren nun ausser dem schon in der früheren Untersuchung geleisteten Nachweis, dass ein Ueberschuss von Invertzucker die Reduktion beschleunigt, noch Versuchsserien darüber anzustellen, ob ein Ueberschuss des anderen Ingredienzes beziehungsweise Ingredienzcomplexes: Kupfersulfat, Seignettesalz und Alkali, in gleichem Sinne wirkt. Die Zusammenstellung der Versuchsserien zeigt, dass dem so ist, wenn für betreffende Fälle die Quantität des Wassers nicht auch vermehrt

wird; letztere Bedingung hat ihren Grund in zwei gleich gerichteten Verhalten der Gesamtwassermenge: dieselbe nimmt an der eigentlichen chemischen Reaktion nicht Theil oder wenigstens nur in geringem Betrage im Vergleich zur Gesamtquantität, hingegen hat das Wasser als Verdünnungsmittel der Salzlösung, hauptsächlich des Alkalis, eine starke Wirkung. — Ueber besondere Versuche in dieser Richtung folgen weiter unten einige Angaben. — Vermehrt man deshalb ausser dem Kupfersulfat, Seignettesalz und Alkali auch das Lösungswasser, d. h., wendet man mehrfache Volumina Fehling'scher Kupferlösungen an, statt in einem Volumen nur die Salze und Base zu vermehren, so entspricht das Versuchsergebniss über den zeitlichen Verlauf der Reduktion nicht den obigen theoretischen Schlussfolgerungen.

Der beschleunigend wirkende Ueberschuss des Kupfersulfates, Seignettesalzes und Alkali's wird durch Anwesenheit entsprechender Mengen Lösungswassers nahezu aufgehoben.

Die Versuchsserien zur Bestimmung des Einflusses der Wassermenge wurden bis zu 3facher und $\frac{1}{2}$ facher Menge derjenigen der normalen Fehling'schen Kupferlösung ausgedehnt und zeigen mit Zunahme des Wassers, d. i. Verdünnung, eine Abnahme der Geschwindigkeit; zunehmende Concentration bewirkt aber nicht fortwährend Zunahme, sondern allmählich wieder Abnahme der Geschwindigkeit.

Ueber die Wirkung von Alkali und Seignettesalz zusammen ergaben die sich bis zu $\frac{1}{3}$ facher Menge herab erstreckenden Versuche eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für einen Ueberschuss von Kupfersulfat allein wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit nicht in dem Maasse beschleunigt wird, wie es durch einen Ueberschuss von Invertzucker geschieht.

Tübingen, 21. November 1883.

400. M. Nencki: Eine neue Darstellungsweise des Glyocolls.
(Eingegangen am 26. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Glyocoll wird gewöhnlich durch Spaltung der Hippursäure bereitet. Auch die Fäulniss des Leims, wobei nach meinen früheren Untersuchungen¹⁾ durchschnittlich 10 pCt. von dem Gewichte des angewandten Leims erhalten werden, eignet sich sehr wohl für die Darstellung dieses Körpers. Jedem dagegen, der durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren Glyocoll darstellte, ist es wohl bekannt, wie gering die Ausbeute an dieser Substanz ist. Beim Kochen von Chloressigsäure mit wässerigem Am-

¹⁾ Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

moniak in offenen Gefässen erhielt Heinz¹⁾ neben Glycol-, Diglycol- und Triglycolsäure nur Spuren von Glycocoll. Von der Voraussetzung ausgehend, dass, wenn Chloressigsäure statt mit gelöstem Ammoniak mit trockenem, kohlensaurem Ammon erhitzt werde, die Umsetzung zu Amidoessigsäure und Salmiak eine vollständigere sein muss, habe ich Chloressigsäure mit dem dreifachen Gewichte trockenem, gepulvertem, kohlensaurem Ammon in einem offenen Kölbchen im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Einwirkung beginnt bei 60—70°, die Masse schmilzt und die Temperatur steigt allmählig bis auf 130°, wo die Masse fest wird. Die Schmelze wurde nun in Wasser gelöst, mit Bleioxyd zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit gekocht, aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die bleifreie Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Kochen dieser Lösung mit kohlensaurem Kupfer wurde dann das für Glycocoll charakteristische Kupfersalz dargestellt, das einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt 7.96 pCt. Krystallwasser und nach dem Trocknen bei 100° 30.05 pCt. Kupfer enthielt. Der Formel $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ entspricht der Krystallwassergehalt 7.84 pCt. und das Salz $(C_2H_4NO_2)_2Cu$ enthält 30.03 pCt. Kupfer.

Bei wiederholten Darstellungen wurden 20 pCt. Glycocoll von der theoretisch berechneten Menge erhalten. Immerhin hat diese Bereitungsweise den Vortheil, dass man in offenen Gefässen operirt und grössere Mengen Chloressigsäure auf einmal verarbeiten kann. Voraussichtlich werden auch andere halogensubstituirte Fettsäuren nach diesem Verfahren sich leicht und mit vortheilhafter Ausbeute in die zugehörigen Amidosäuren überführen lassen. Dies ist auch hauptsächlich der Grund, der mich zu der vorliegenden Notiz veranlasst.

500. C. Graebe: Ueber Acridin.

(Eingegangen am 27. November.)

Die schönen synthetischen Versuche von Bernthsen und Bender²⁾ haben es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass entsprechend der schon von Riedel³⁾ aufgestellten Ansicht, dem Acridin die Formel $C_{13}H_9N$ zukomme.

Bei unserer früheren Untersuchung des Acridins aus Steinkohlentheer hatte Caro und ich Werthe erhalten, die zum Theil auf diese Formel, im Ganzen aber besser auf $C_{12}H_9N$ stimmten. Da es nun sehr leicht möglich war, dass einerseits schwer zu entfernende Bei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, S. 283.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1609.

mengungen und andererseits die Dissociation der Salze unsere Resultate etwas beeinflusst hatten, so habe ich die analytische Untersuchung des Acridins wieder aufgenommen. Bei einigen neuen Verbrennungen von Acridin, welches krystallisirt und dann geschmolzen war, wurden wieder die früheren Zahlen (Analyse 1), die sich besser der alten Formel anpassen, erhalten. Acridin, welches dagegen nur bei 100° getrocknet wurde, lieferte Zahlen, die sich mehr der neuen Formel nähern. Die Analysen 2 und 3 beziehen sich auf eine Base, die aus wiederholt umkrystallisirtem salzsauren Salz gewonnen war. Zur grösseren Sicherheit wurde letztere Verbindung noch in das unten erwähnte, schwefligsaure Salz übergeführt und daraus das Acridin wieder abgeschieden. Dieses gab bei der Verbrennung die Werthe 4 und 5.

	Berechnet		Gefunden				
	für $C_{13}H_9N$	$C_{13}H_9N$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	86.23	87.15	86.13	86.67	86.72	86.78	87.01 pCt.
H	5.39	5.03	5.43	5.16	5.50	5.02	— »

Dass das Acridin leicht etwas weniger Kohlenstoff bei der Analyse liefert, rührt vielleicht von einer Aufnahme von etwas Sauerstoff her, die besonders beim Schmelzen stattzufinden scheint. Ich habe öfters beobachtet, dass bei der Schmelzpunktsbestimmung nach wiederholtem Schmelzen der Base geringe Mengen einer Substanz beigemischt sind, die bei 107—110° in der geschmolzenen Masse fest bleiben.

Von den Salzen erschien es mir am Wichtigsten, das salzsaure Acridinplatinchlorid aus auf's Sorgfältigste gereinigtem Material darzustellen und von Neuem zu analysiren, da sich hier in Betreff des Kohlenstoffs die grössten Differenzen ergeben.

	Berechnet für		Gefunden	
	$2C_{13}H_9N, HCl$ + $PtCl_4$	$2C_{13}H_9N, HCl$ + $PtCl_4$		
C	38.76	40.67	40.60	40.93 pCt.
H	2.69	2.61	3.25	3.23 »
Pt	26.14	25.32	25.15	25.45 »

Die Analysen des Goldchloriddoppelsalzes lieferten folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{13}H_9N, HCl + AuCl_3$	Gefunden
Au	37.95	37.88 pCt.
Cl	25.41	25.55 »

Die früher von mir ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab einen Werth, der ebenso gut mit der neuen als der alten Formel stimmt.

	Berechnet für $C_{13}H_9N$	Gefunden
Dampfdichte	6.19	6.02 pCt.

Für das Steinkohlentheeracridin muss daher die von Riedel sowie von Bernthsen vorgeschlagene Formel, $C_{13}H_9N$, angenommen werden und kann über dessen Identität mit dem synthetisch von Bernthsen und Bender erhaltenen wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Schwefligsaures Acridin.

Ich führe hier noch die Beobachtungen über ein für Acridin sehr charakteristisches Salz an. Herr D. Caro hatte schon vor längerer Zeit gefunden, dass Acridin mit schwefliger Säure ein intensiv gefärbtes und fast vollkommen unlösliches Salz bildet. Man erhält dasselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von salzsaurem Acridin. Es scheidet sich dabei in Form röthlichbrauner Nadeln aus. Die Lösung des Acridins darf bei dieser Darstellung keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten. In grösseren gelblichrothen Nadeln entsteht die Verbindung, wenn man Lösungen von salzsaurem Acridin und von schwefligsaurem Natron mischt und dann durch Zusatz von Salzsäure sauer macht. Das Salz ist beständig, lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen, kocht man es aber anhaltend mit viel Wasser, so verflüchtigt sich sowohl etwas schweflige Säure wie Acridin. Ueberschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt das Salz, ebenso Ammoniak und Alkalien.

	Berechnet für ($C_{13}H_9N$) $_2$ SO $_2$ H $_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	70.90	70.57	—	pCt.
H	4.55	4.97	—	»
S	7.30	7.11	7.22	»

Analyse I ist mit einem Salz ausgeführt worden, welches durch Einleiten von schwefliger Säure erhalten war. Der Schwefelgehalt II bezieht sich auf ein mit schwefligsaurem Natron dargestelltes Salz.

Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Acridin durch Schwefligsäuregas entstand ein dunkelbraunes Salz, welches etwas mehr Schwefel bei der Analyse ergab, also wohl etwas saures Salz beigemischt enthielt.

		Gefunden
S	7.88	7.78 pCt.

Wie schon erwähnt, muss man das Gemenge der Lösungen von salzsaurem Acridin und schwefligsaurem Natron ansäuern, um obiges unlösliches Salz zu erhalten. Thut man dies nicht, so erhält man je nach der Concentration entweder eine klare, fast farblose Lösung oder Ausscheidung eines farblosen, in Säulen krystallisirenden Salzes. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, ist bei Gegenwart von überschüssigem, neutralem oder saurem, schwefligsaurem Natron in wässriger Lösung beständig und kann dann durch Erwärmen um-

krystallisirt werden. Beim Erhitzen der Lösungen des reinen Salzes entsteht Acridin und schwefligsaures Acridin. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wird schwefligsaures Acridin gefällt. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_9N_2SO_3NaH$.

Acridinoctohydrür, $C_{13}H_{17}N$.

Caro und ich hatten früher erwähnt, dass das nicht basische Hydroacridin, dem nach den Untersuchungen von Bernthsen und Bender wohl sicher die Formel $C_{13}H_{11}N$ zukommt, beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in ein Gemenge von Acridin und einer zweiten niedrig schmelzenden Base übergeht. Hierbei scheidet sich kein Jod aus. Es findet hierbei, wie aus der Untersuchung dieser zweiten Base hervorgeht, Reduction statt, das sich ausscheidende Jod verwandelt aber einen anderen Theil des Hydroacridins in Acridin. Ich habe deshalb später die Base durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Sie bildet sich sowohl aus Acridin wie aus Hydroacridin.

Zur Darstellung wurden 5 g Acridin oder 6 g salzsaures Acridin mit 2 g amorphem Phosphor und 6—7 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) 6—7 Stunden auf 220 — 230° erwärmt. Bei ganz reinem Acridin war die Ausbeute befriedigend. In der Röhre ist der grösste Theil der Base als Salz auskrystallisirt. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst und krystallisiren gelassen. Aus dem ausgeschiedenen Salz wurde durch Ammoniak die Base sofort ziemlich rein erhalten. Die aus der Mutterlauge gefällte musste aber in das salzsaure Salz verwandelt und dies durch Krystallisation gereinigt werden.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder langen Tafeln. Weder die freie Verbindung noch die Salze liefern gefärbte oder fluorescirende Lösungen. Auch besitzt sie nicht die für Acridin so charakteristische heftige Wirkung auf die Haut und besonders die Schleimhäute. Die Base schmilzt bei 84° und destillirt 14° höher als Benzophenon unter denselben Bedingungen, der Siedepunkt liegt also, mit Zugrundelegung der Angaben von Crafts, bei 760 mm Druck bei 320° .

Die Base enthält 8 Atome Wasserstoff mehr wie Acridin, ist daher als Acridinoctohydrür oder Octohydroacridin zu bezeichnen.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{13}H_{15}N$	$C_{13}H_{17}N$			
C	84.33	83.42	83.25	83.54	82.82 pCt.
H	8.11	9.09	9.43	9.29	9.24 »

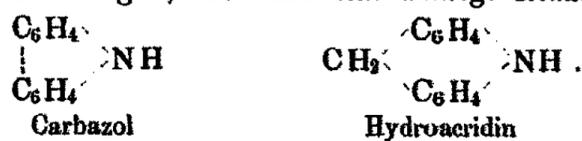
Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Tafeln, ist in heissem Wasser leicht, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

	Ber. f. C ₁₃ H ₁₇ N, HCl	Gefunden
C	69.78	69.82 pCt.
H	8.05	8.32 »
Cl	15.89	16.01 »

Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehen beim Erwärmen Acetyl- und Benzoylderivate. Jodmethyl bildet Methylacridin-octohydrür.

Die freie Base reducirt bei Gegenwart von Ammoniak Silbersalze. Ich beabsichtige das Octohydroacridin noch weiter zu untersuchen.

Bei dem Uebergang von Hydroacridin in Octohydroacridin verwandelt sich eine nicht basische Imidoverbindung in eine gut charakterisirte Base, die aller Wahrscheinlichkeit nach eine Imidoverbindung ist, genau wie bei der Umwandlung von Carbazol in Carbazolin. Folgende Formeln zeigen, dass hier eine analoge Reaktion vorliegt:



Durch Reduktion einer oder vielleicht gleichzeitig beider Gruppen C₆H₄ wird in beiden Fällen der chemische Charakter des Stickstoffs in derselben Weise verändert.

Herrn G. Kircher, der mich bei dieser Arbeit auf's Eifrigste unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

Genf, Universitätslaboratorium.

501. O. Wallach und M. Wüsten: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer neulichen Abhandlung »über die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure« beschrieben wir beiläufig eine Verbindung, welche sich als ein Condensationsprodukt von 1 Molekül Benzaldehyd mit 1 Molekül Chinaldin erwies und bemerkten, dass »soweit wir wüssten« derartige Condensationen zwischen einem Molekül eines Aldehyd und einem Molekül einer tertiären Base noch nicht beschrieben worden seien, während Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und tertiären Basen überhaupt ja zu den gewöhnlichsten Erscheinungen gehören. Wir entnehmen nun einer eben erschienenen Abhandlung von E. Jacobsen und C. L. Reimer (diese Berichte XVI, 2602), dass diese schon früher auf die Condensationsfähigkeit von Chinaldin mit Benzaldehyd hingewiesen haben. Die betreffende sehr

kurze Notiz¹⁾, welche über das Verhältniss, in dem die Condensation erfolgt, noch gar keine Angaben enthält, befindet sich mitten im Text eines längeren Aufsatzes, welcher wesentlich über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Steinkohlentheerchinolin handelt und ist leider von uns übersehen worden, sonst würden wir dieselbe ganz selbstverständlich citirt und bei unserer Publication in geeigneter Weise berücksichtigt haben.

Indem wir diese Erklärung beizubringen uns beeilen, überlassen wir es dem Leser, die aus jenem Anlass von den Herren Jacobsen und Reimer gemachten Unterstellungen zu beurtheilen, welche in diesen Berichten XVI, 2607, Aufnahme fanden.

Gleichzeitig bemerken wir, dass wir auf die Ausarbeitung unserer ganz beiläufig gemachten und mitgetheilten Beobachtungen schon vor einiger Zeit auf Grund einer Verständigung mit den Herren Döbner und v. Miller deshalb verzichtet haben, weil diese Herren ähnliche Beobachtungen veröffentlicht haben und ihnen die Verfolgung derselben, sowie überhaupt der Reaktionen des Chinaldin unzweifelhaft am ehesten zusteht.

Bonn, den 17. November 1883.

502. W. Spring: Bemerkungen über die Arbeit der HHrn. Jannettaz, Neel und Clermont über die Krystallisation der Körper unter hohem Druck.

(Eingegangen am 26. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Hrn. Friedel veranlasst, haben die HH. Jannettaz, Neel und Clermont die Pulver einiger festen Körper einem starken Druck ausgesetzt in der Absicht, die Resultate, die ich unter denselben Bedingungen²⁾ erhalten hatte, einer Controlle zu unterwerfen. Da nun die Schlüsse, die sie aus ihrer Arbeit ziehen, die von mir veröffentlichten Beobachtungen über das Schweissen der Pulver sowie über die Bildung chemischer Verbindungen unter hohem Druck in Zweifel setzen und mir sogar einen Satz, den ich nicht ausgesprochen habe, irrthümlich zuschreiben³⁾, so fühle ich mich gezwungen, im Interesse der Wissenschaft die Leser dieser Berichte auf folgende Punkte aufmerksam zu machen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1086.

²⁾ Bulletin de l'Académie de Belgique (2) T. XLIX, No. 5 und diese Berichte XV, 595; XVI, 324 und 999.

³⁾ Bulletin de la Société chimique de Paris T. 40, p. 51; vgl. auch diese Berichte XVI, 2659.

I. Hr. W. C. Roberts hat im vorigen Jahre meine Experimente wiederholt und dieselben bestätigt gefunden¹⁾.

II. Nach Veröffentlichung der Arbeit der HHrn. Jannettaz, Neel und Clermont habe ich Hr. Friedel gebeten, mir zu gestatten, meine Experimente in seiner Gegenwart mit Hilfe eines meiner Apparate zu wiederholen und ihm auch die früher erhaltenen Resultate vorzulegen.

Hr. Friedel hat meinen Antrag mit der grössten Freundlichkeit aufgenommen und mir sein Laboratorium der Bergschule in Paris zur Verfügung gestellt.

In Gegenwart der HHrn. A. Combes, Lechatellier, A. Rigaut, L. Raux und Winssinger, welche Hr. Friedel bei dieser Gelegenheit eingeladen hatte, fand die Prüfung statt. (Leider war Hr. Jannettaz während dieser Zeit von Paris abwesend.)

Jene HH. haben sämmtlich bestätigen können, dass alle meine durch Druck erhaltenen Produkte mit den in meinen verschiedenen Abhandlungen beschriebenen übereinstimmen.

Es wurde in ihrer Gegenwart ein Gemisch von Wismuth, Blei Zinn und Cadmium in solchen Verhältnissen wie sie die Wood'sche Legirung wünscht dem Drucke ausgesetzt; der erhaltene Block schmolz in heissem Wasser, ein Beweis also, dass die Metalle unter hohem Druck Zusammenschweissen. Ich zeigte ferner durch das Zusammenpressen des amorphen Schwefels die durch den Druck hervorgebrachte Ueberführung in einen anderen allotropischen Zustand, ebenso bewies ich die Bildung von Sulfiden durch Zusammenpressen eines Gemisches von Schwefel und Zink, denn der erhaltene Block gab mit verdünnter Schwefelsäure behandelt eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. (Ausführliches befindet sich in dem Bulletin de la Société chimique de Paris, séance du 9. Novembre 1883.)

III. Die HH. Jannettaz, Neel und Clermont glaubten irrtümlich, ich hätte behauptet, dass alle Körper unter Druck krystallisiren, wogegen nur 7 von 83, die ich zusammengespresst hatte, von mir als krystallisirend angegeben wurden. Auch pressten sie zur Prüfung der Krystallation 16 Körper zusammen, die ich in meiner ersten Arbeit als nicht krystallisirend oder auch selbst als nicht unter Druck zusammenschweissend beschrieben hatte. (Vergleiche das von mir über Thonerde, Kreide, Kieselsäure u. s. w. gesagte.)

IV. Die Ursache, weshalb die HH. Jannettaz, Neel und Clermont kein Zusammenschweissen haben beobachten können, liegt darin, dass sie weder trockene noch reine Körper zusammenpressten; auch

¹⁾ Results obtained in repeating the experiments of W. Spring. Physical Society, 20. Mai 1882, p. 231, London.

findet der Druck nicht im Vacuum statt. Z. B. giebt nach ihnen die Thonerde unter hohem Druck Wasser ab; die Substanz konnte also auf Trockenheit wenig Anspruch machen.

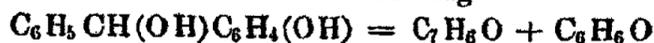
V. Ich erhielt wie obengenannte HH. Blöcke mit schiefriger Struktur, aber nur dann wenn ich feuchte oder fette Pulver zusammenschloß. Die schiefrige Struktur ist also keine wesentliche, man kann sie beliebig hervorrufen oder vermeiden, indem man saubere oder nicht saubere Pulver zusammenschloß.

508. W. Trzcinski: Ueber die Condensationen der aromatischen Aldehyde mit Phenolen.

(Eingegangen am 26. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bekannten Untersuchungen von Baeyer und seinen Schülern über die Condensationen von Aldehyden mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen¹⁾ haben ergeben, dass von den Aldehyden der Fettreihe (Methylal, Aethylaldehyd und Chloral) je ein Molekül und von den Aldehyden der aromatischen Reihe (Bittermandelöl und Salicylaldehyd) je zwei Moleküle mit zwei Molekülen der Phenole unter Austritt von einem Molekül Wasser sich verbinden.

Den Condensationsmodus der aromatischen Aldehyde hat Baeyer in der Weise aufgefasst, dass z. B. bei der Einwirkung von Bittermandelöl auf Phenol zunächst die Verbindung



entsteht und dass erst in einer zweiten Periode der Reaktion zwei Moleküle dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz: 2 Aldehyd + 2 Phenol — 1 Wasser zu bilden.

In einer späteren Untersuchung hat Liebermann²⁾ die durch Einwirkung von salicyliger Säure und Paraoxybenzaldehyd auf Phenol entstehenden Substanzen analysirt, ohne jedoch zu einer präcisen Vorstellung über die Art der hier stattfindenden Condensationen zu gelangen. Der von ihm aus Salicylaldehyd und Phenol erhaltene Farbstoff hatte eine durchaus andere procentische Zusammensetzung als dies die Formeln: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O - H_2O = C_{26}H_{22}O_5$ oder auch $C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O - H_2O = C_{19}H_{16}O_3$ verlangen und von dem Farbstoffe, den er aus Paraoxybenzaldehyd und Phenol erhielt, vermuthet er, dass er nach der Gleichung: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{26}H_{22}O_6 + H_2O$ entsteht und ihm die Constitution $(C_6H_4$.

¹⁾ Diese Berichte V, 25, 280, 1094; VI, 220; VII, 1181 ff.

²⁾ Diese Berichte IX, 800 (Liebermann und Schwarzer); XI, 1436.

$\text{OH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ zukommen möchte, wobei die Schwefelsäure die Oxydation des zuerst entstandenen Dioxybenzhydrols $\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ zur pinakonartigen Verbindung vermitteln würde. Allerdings stimmen die von Liebermann erhaltenen Zahlen — speciell was den Wasserstoff betrifft — nur wenig mit dieser Formel überein (gefunden Kohlenstoff 73.01 pCt. und 72.60 pCt. und Wasserstoff 6.14 pCt. und 5.80 pCt., berechnet 72.55 pCt. Kohlenstoff und 5.11 pCt. Wasserstoff). Aus der Arbeit von Liebermann geht jedenfalls soviel hervor, dass die Condensation des Salicylaldehyds mit Phenol nicht nach einem von den von Baeyer aufgestellten Schemata vor sich geht.

Ich habe die Untersuchung über den Condensationsmodus von aromatischen Aldehyden mit Phenolen von Neuem aufgenommen und, wenn auch diese Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, so sind doch die bis jetzt erzielten Resultate, die ich im Folgenden beschreiben will, wohl geeignet, unsere Kenntnisse über die bei diesen Condensationen stattfindenden Vorgänge zu erweitern.

Wird Paraoxybenzaldehyd, statt mit Phenol, mit β -Naphthol und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer, sehr beständiger Körper, der, wie die spätere Untersuchung ergab, die Trisulfonsäure eines Condensationsproduktes von der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ist. Da dieser Körper sowohl durch seine charakteristischen Eigenschaften, seine Beständigkeit sowie die Beständigkeit seiner zum Theil schön krystallisirenden Salze sich auszeichnete, so konnte man erwarten, dass dessen genauere Untersuchung Anhaltspunkte zur Aufklärung der Art der Condensationen zwischen aromatischen Aldehyden und Phenolen liefern wird.

Aus Paraoxybenzaldehyd und β -Naphthol wird diese Substanz am vortheilhaftesten auf folgende Weise bereitet: 5 Theile des Aldehyds werden mit 12 Theilen Naphthols vermischt und mit 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen; es tritt eine schwache Erwärmung ein, die Flüssigkeit wird dunkelviolett, hernach roth; man erwärmt sie jetzt $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden lang auf dem Wasserbade; während der ganzen Zeit ist eine schwache Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar. Die Farbe der Schmelze wird braun und aus einer herausgenommenen Probe fällt durch Wasserzusatz in gelben, undeutlich krystallinischen Flocken die neue Substanz aus.

Das durch Wasser abgeschiedene und abfiltrirte Rohprodukt wird durch Kochen mit Calciumcarbonat in das in heissem Wasser leicht lösliche Calciumsalz verwandelt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Salz durch Salzsäure zerlegt. Es entsteht hier ein tiefgelber, in verdünnter Salzsäure schwer löslicher Niederschlag, der eine Verbindung von Salzsäure mit der neuen Substanz ist. Der Körper, den ich Melinointrisulfonsäure (von

μίλιος = orangegelb, hochgelb) nennen werde, gleicht darin dem Aurin, Fluorescein und Resacetein, welche ebenfalls mit Salzsäure oder Schwefelsäure wenig beständige Verbindungen geben. Auch hier entweicht die Salzsäure vollständig im Luftbade bei 120—130°.

Die Melinointrisulfonsäure in reinem Zustande ist in absolutem Alkohol unlöslich, ziemlich löslich in Wasser. Sie ist in dünnen Schichten schön rosaroth mit grüner Fluorescenz, in dickeren — rein gelb. In concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure ist sie leicht löslich mit prächtig grüner Fluorescenz und wird beim Kochen mit letzterer nicht verändert. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Mineralsäuren in gelben Flocken gefällt. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt wird die Melinointrisulfonsäure reducirt. Aus dem Filtrate fällt das Reduktionsprodukt durch Salzsäurezusatz in braunrothen, concentrisch gruppirten Prismen aus, die ich jedoch noch nicht analysirt habe. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und sofort beim Erwärmen mit Salpetersäure zur Melinointrisulfonsäure. Trocken bis auf 300° erhitzt schmilzt die Melinointrisulfonsäure nicht und wird allem Anscheine nach nicht verändert. Sie ist eine starke Säure, — in Alkalien löst sie sich unter Wärmeentwicklung farblos auf und wird aus ihren Salzen durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt.

Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz ergaben für sie mit der empirischen Formel: $C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für die obige Formel
C	57.40	57.13	56.98 pCt.
H	2.95	3.26	2.79 »
S ¹⁾	13.95	13.80	13.40 »

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt die Melinointrisulfonsäure weisse, im Wasser lösliche Salze; nur das Baryumsalz ist im Wasser schwer löslich. Beim Trocknen schon über Schwefelsäure werden sie roth. Die wässrigen Lösungen der Salze in reinem Zustande sind vollkommen farblos. Das Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Das letztere ist krystallinisch, im Wasser und Ammoniak löslich. Das Eisenoxydsalz ist ähnlich, wie die freie Säure, ein tief gelber, im Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Salze sind nach der allgemeinen Formel: $C_{34}H_{17}O_3(SO_3Me)_3$ zusammengesetzt.

¹⁾ Bei den Schwefelbestimmungen in dieser Substanz hat sich die Carius'sche Methode als unbrauchbar erwiesen, indem beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren selbst über 300°, bis kein Druck im Rohre mehr vorhanden war, die Oxydation nicht vollständig erfolgte. Nur durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter, nach der Liebig'schen Methode, konnte die Substanz vollständig zerstört werden.

Folgende Salze habe ich analysirt:

Das Kaliumsalz, $C_{34}H_{17}O_3(SO_3K)_3$, krystallisirt in farblosen, im Wasser leicht, im Alkohol schwer-löslichen, feinen Nadeln; das Salz enthält Krystallwasser, das es schon gänzlich im Exsiccator verliert; gefunden 14.18 und 14.20 pCt. Kalium, die obige Formel verlangt 14.09 pCt. Kalium.

Das Calciumsalz ist im kalten Wasser weniger löslich, als das vorhergehende, krystallisirt ebenfalls in farblosen, krystallwasserhaltigen Nadeln; im bei 130° getrockneten Salze fand ich 7.45 pCt. Calcium; die Formel $C_{34}H_{17}O_3(SO_3\frac{Ca}{2})_3$ verlangt 7.76 pCt. Calcium.

Das Baryumsalz wird aus der Lösung eines der obigen Salze durch Chlorbaryum gefällt; aus concentrirten Lösungen abgeschieden, ist es ein weisser, amorpher Niederschlag; aus stark verdünnten Lösungen beim langsamen Ausscheiden krystallisirt es in mikroskopischen Nadeln aus. Das über Schwefelsäure oder bei 130° getrocknete Salz enthielt 22.47 und 22.66 pCt. Baryum; die Formel:



Das im Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz bildet feine seiden-glänzende, farblose Nadeln.

Aus 5 g Paraoxybenzaldehyd und 12 g Naphtol erhielt ich durchschnittlich 2 g der Melinointrisulfonsäure. Sie entsteht auch, wenn statt β -Naphtol die von Schäffer dargestellte β -Naphtolsulfonsäure angewendet wird. Aus Salicylaldehyd und β -Naphtol wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Melinointrisulfonsäure gebildet, ebenso wenig wie beim Erhitzen von Paraoxybenzaldehyd mit α -Naphtol. Auch β -Dinaphtol mit Paraoxybenzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt diese leicht kenntliche und isolirbare Säure nicht.

Merkwürdiger Weise entsteht sie, wenn Bittermandelöl mit β -Naphtol und concentrirter Schwefelsäure auf 200—220° erhitzt werden und es ist dies die billigste Methode, um diesen Körper in grösseren Quantitäten darzustellen.

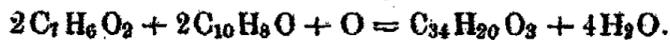
Baeyer giebt an¹⁾, dass wenn Benzaldehyd und Naphtol in heisser, alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren versetzt werden, sie sich zu einem Körper von der Zusammensetzung: $C_{34}H_{26}O_3$ vereinigen, entsprechend der Gleichung: $2C_7H_6O + 2C_{10}H_8O = C_{34}H_{26}O_3 + H_2O$. Werden aber äquivalente Mengen der beiden Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200—220° erhitzt, so findet eine weitere Einwirkung statt, es entweicht viel schweflige Säure und beim Eingiessen der Schmelze in Wasser wird die Melinointrisulfonsäure, leicht an ihren charakteristischen Eigenschaften kenntlich, abgeschieden. Vor-

¹⁾ Diese Berichte VI, 221.

theilhafter ist es, zuerst das von Baeyer analysirte Condensationsprodukt zu bereiten und dieses durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Melinointrisulfonsäure zu verwandeln. Zu dem Zwecke habe ich 1 Gewichtstheil Bittermandelöl mit 2 Gewichtstheilen β -Naphtol — ein Ueberschuss von Naphtol ist von Vorthail — in 1 Gewichtstheil Alkohol, in der Wärme gelöst, und mit 0.6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren versetzt. Die Flüssigkeit geräth ins Sieden und nach vollendeter Einwirkung erstarrt sie beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei, der abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und zuerst auf Fliesspapier, sodann bei 100° getrocknet wurde. Ein Gewichtstheil des so erhaltenen Produktes wird hierauf in 4 Gewichtstheilen concentrirter und auf 100° erwärmter Schwefelsäure allmählich unter Umrühren eingetragen. Die Substanz löst sich auf und beim fortgesetzten Erhitzen — am besten in einer Porzellanschale — findet bei 200° eine lebhaftere Entwicklung von schwefliger Säure statt. Man entfernt nun die Flamme, lässt erkalten und füllt die entstandene Melinointrisulfonsäure mit Wasser aus. Die in der oben angegebenen Weise gereinigte Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt, und ergab bei der Analyse 22.41 pCt. Baryum.

Die Formel: $C_{34}H_{17}O_3\left(SO_3\frac{Ba}{2}\right)_3$ verlangt 22.27 pCt. Baryum.

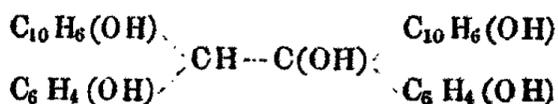
Die Entstehung der Melinointrisulfonsäure aus Paraoxybenzaldehyd und β -Naphtol, wenn wir von den eingetretenen Sulfongruppen absehen, erfolgt nach folgender Gleichung:



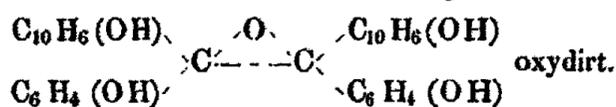
Allem Anscheine nach hat hier in der ersten Phase der Reaktion eine Addition des Naphtols zum Aldehyde und Bildung des Oxyphenyl-

oxynaphtylcarbinols, $C_6H_4(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_8(OH)$, stattgefunden, sodann

erfolgte die Condensation zweier dieser Moleküle unter Austritt von Wasser zu dem Produkte:

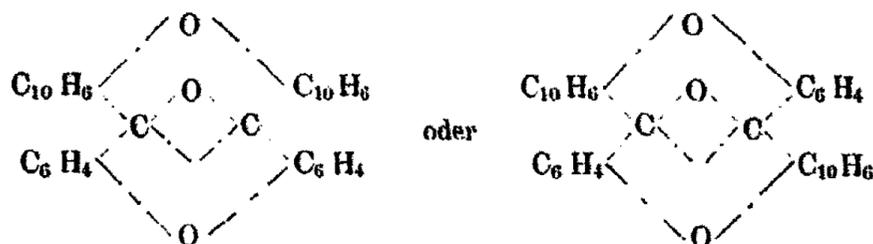


ähnlich wie bei den von Baeyer beschriebenen Condensationen aromatischer Aldehyde mit Phenolen. Das so entstandene Produkt wird hierauf durch die Schwefelsäure zu dem Körper:



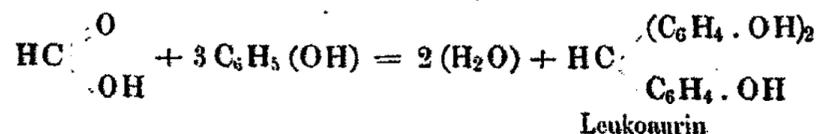
Der Austritt der zwei übrigen Wassermoleküle könnte in der Art erfolgen, dass je zwei Hydroxyle mit 2 Wasserstoffen des Benzol-

respective Naphtolkerns oder mit den Wasserstoffen zweier anderer Hydroxyle sich zum Wasser vereinigen. In letzterem Falle würde dem Melinoin eine von den folgenden Strukturformeln zukommen:

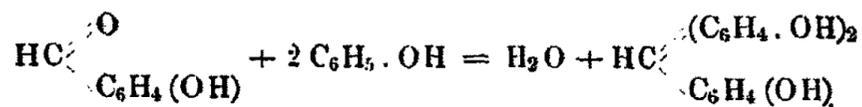


Bei der Bildung der Melinointrisulfonsäure aus Bittermandelöl muss natürlich Oxydation des Benzolkerns des Benzaldehyds stattfinden.

Die Zusammensetzung des Melinoinis zeigt, dass die Condensation des Paraoxybenzaldehyds mit β -Naphtol auf andere Weise geschah, als wie dies bei den von Baeyer untersuchten Condensationen der Fall ist. Trotz der niederen Temperatur sind hier aus je 2 Molekülen des Aldehyds und β -Naphtols nicht ein, sondern drei Moleküle Wasser ausgetreten; ausserdem wurden noch zwei Wasserstoffe zum Wasser oxydirt. Dass bei den von mir untersuchten Condensationen von Aldehyden mit Phenolen nicht allein Wasseraustritt, sondern auch Oxydation stattfindet, geht aus der Zusammensetzung des aus Salicylaldehyd und Phenol entstehenden Farbstoffs hervor. Bekanntlich erhielt Nencki¹⁾ Aurin und seine Homologe durch Erhitzen von Phenolen mit Chlorzink und Ameisensäure. Da die letztere als Oxyformaldehyd aufgefasst werden kann, so lässt sich die Bildung des Aurins bei dieser Reaktion durch die Gleichung:



formuliren, und es war jedenfalls die Erwartung berechtigt, dass durch die Einwirkung von Salicyl- oder Paraoxybenzaldehyd auf Phenol bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels eine dem Leukoaurin isomere oder damit identische Substanz entstehen werde:



Der durch die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol entstehende Farbstoff ist schon von Liebermann dargestellt und analysirt worden. Liebermann berechnete jedoch für seinen Körper keine empirische Formel und bemerkt nur, dass bei dieser Reaktion, wie

¹⁾ Journal für praktische Chemie, Bd. 25, S. 273 (Jahrgang 1882).

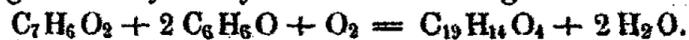
die Zahlen der Analyse beweisen, »der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung als Aurin oder Rosolsäure entsteht.«¹⁾

Ich habe den Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol im Wesentlichen nach gleichem Verfahren wie Liebermann dargestellt. 2.5 Gew.-Theile des Salicylaldehyds wurden mit 1 Gew.-Theile Phenol vermengt und hierauf mit 1 Gew.-Theile Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt ($\frac{2}{3}$ Th. H_2SO_4 mit $\frac{1}{3}$ Th. $C_2H_4O_2$) war und auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde pulverisirt, mit Wasser ausgekocht und nach dem Auswaschen in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der Farbstoff giebt mit Salzsäure kein krystallinisches Produkt und seine alkalischen Lösungen haben einen etwas anderen, mehr violetten Stich als das reine Aurin.

Zur völligen Reinigung wurde der Farbstoff in Natriumbisulfit gelöst, filtrirt und aus dem Filtrate mit Salzsäure abgeschieden. Das ausgewaschene und bei 120° getrocknete Präparat ergab bei der Elementaranalyse die gleichen Zahlen, wie sie schon Liebermann erhielt. Sie stimmen alle gut mit der Formel: $C_{19}H_{14}O_4$ überein.

	Liebermann erhielt		Ich fand	Die Formel $C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74.66	74.67 pCt.	74.19 pCt.	74.50 pCt.
H	4.93	4.90 »	5.05 »	4.57 »

Wie man sieht, unterscheidet sich dieser Farbstoff in seiner Zusammensetzung nur durch ein plus von einem Sauerstoffatom von dem Aurin, weshalb ich ihn auch als Oxyaurin bezeichnen will. Seine Entstehung aus Salicylaldehyd und Phenol erfolgt nach der Gleichung:



Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki, November 1883.

504. Karl Kügler: Ueber den Maticocampher.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.]
(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die Blätter von *Piper angustifolium* Ruizet Pavon, Maticoblätter, liefern durchschnittlich 2.7 pCt.²⁾ eines wenig rechtsdrehenden, aetherischen Oeles, dessen grösster Theil bei 200° übergeht. Wird dieser Antheil abdestillirt, so schiessen aus dem Rückstande in der Kälte Krystalle an, welche Prof. Flückiger³⁾ aufgefunden hat. Diese Krystalle von Maticocampher schmolzen bei 103° . Dr. Hintze⁴⁾ zeigte,

¹⁾ Diese Berichte XI, 1437.

²⁾ F. A. Flückiger, Pharmakognosie, 2. Auflage, 1883, p. 707.

³⁾ Pharmacographia, London 1874, p. 531.

⁴⁾ Tschermak's »Mineralogische Mittheilungen« 1874, p. 227.

dass sie der trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Abtheilung des hexagonalen Systems angehören, schwache Doppelbrechung und negative Circularpolarisation besitzen. Letztere Eigenschaft schreibt Hintze einer Verunreinigung zu, die offenbar dem Maticocampher, den Hintze vom Entdecker des Stearoptens erhalten hatte, anhaften musste.

Die von Prof. Flückiger mir zur Untersuchung übergebenen neuen Proben von Maticocampher besaßen den Geruch und Geschmack der Maticoblätter. Ihre Schmelzpunkte lagen zwischen 89° und 103°. Mehrmaliges Umkrystallisiren lieferte mir Krystalle, die constant bei 94° schmolzen. In den Mutterlaugen blieb ein gelbes, amorphes Harz zurück, dem wohl die oben angegebenen Schwankungen der Schmelzpunkte zuzuschreiben sind. Auf eine Wasseroberfläche gebracht, zeigte der Maticocampher eine kreisende Bewegung; von wässriger Aetzlauge wird er nicht angegriffen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroleumäther. Geruch und Geschmack gehen dem reinen Maticocampher ab. Mit trockenem Salzsäuregas oder mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, nimmt er eine intensiv violette Farbe an, die bald in blau, dann in grün übergeht. Aus Aether lassen sich von dieser Verbindung braune Krystalle erhalten, die grüne Fluorescenz und einen eigenthümlichen ätherartigen Geruch besitzen. Mit Schwefelsäure färbt sich der Maticocampher gelb, dann roth und zuletzt violett. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure nimmt derselbe zuerst eine gelbe, dann violette und zuletzt prächtig blaue Farbe an. In einem Probirröhrchen erhitzt, sublimirten neben weissen Krystallnadeln gelbe, ölige Tröpfchen, offenbar von der Zersetzung der Substanz herrührend, daher die Bestimmung der Dampfdichte nicht ausführbar erschien.

Von der bei 60° im trocknen Luftstrome getrockneten Substanz erhielt ich bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0.2165 g Substanz gaben 0.6341 g Kohlensäure, entsprechend 79.88 pCt. Kohlenstoff und 0.2195 g Wasser, entsprechend 11.23 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2368 g Substanz gaben 0.6931 g Kohlensäure, entsprechend 79.83 pCt. Kohlenstoff und 0.2385 g Wasser, entsprechend 11.19 pCt. Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen am besten mit der Formel $C_{12}H_{20}O$ überein, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Ber. für $C_{12}H_{20}O$		Gefunden		
			I.	II.	Mittel
C_{12}	144	80.00	79.88	79.83	79.86
H_{20}	20	11.01	11.23	11.19	11.21
O	16	8.99	8.89	8.98	8.93
	190	100.00	100.00	100.00	100.00

Ich zweifle nicht, dass eine nähere Untersuchung des Maticocampfers, die sich leider mit der geringen Menge des schwer zu beschaffenden Materials nicht ausführen liess, sehr interessante Resultate geben wird. Vielleicht ist derselbe die Aethylverbindung des gewöhnlichen Camphers: $C_{10}H_{16}(C_2H_5)O$. — Das Oel, aus welchem der Maticocampher gewonnen wurde, verdankte Prof. Flückiger dem Hause Schimmel & Co. in Leipzig.

505. Richard Möhlau: Zur Kenntniss indophenolartiger Farbstoffe und der Indophenole.

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die bemerkenswerthen Arbeiten der HHrn. R. Hirsch,¹⁾ R. Schmitt und M. Andresen,²⁾ O. N. Witt³⁾ und Anderer haben die Tinctorialchemie mit einer Reihe sehr schöner, wenn auch leider nicht den erhofften praktischen Werth besitzender brauner Farbstoffe bereichert, welche wahrscheinlich sämmtlich das dreiwertige Chromophor



enthalten.

Diese Farbkörper lassen sich ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäss in zwei Gruppen theilen, in diejenige der indophenolartigen Farbstoffe und in die der Indophenole.⁴⁾

Zu der ersten Gruppe würden diejenigen Verbindungen zu rechnen sein, welche den von Hrn. Hirsch zuerst erwähnten Farbenreaktionen zu Grunde liegen. In ihrem Verhalten zeigen sie eine grosse Aehnlichkeit mit den Liebermann'schen Farbstoffen.

Die zweite Gruppe würde das Phenolblau und α -Naphtolblau der HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt einerseits, und das Trichlorchinondimethylanilenimid der HHrn. R. Schmitt und M. Andresen andererseits, umfassen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1909.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. [2], 24, 435.

³⁾ Journ. of the Society of chem. Ind. 1882.

⁴⁾ Da die indophenolartigen Farbstoffe einen ausgeprägten Phenolcharakter besitzen, welcher den sogenannten Indophenolen völlig abgeht, so dürfte es wohl richtiger sein, erstere als Indophenole, und letztere, weil sie von einem Derivat des Anilins abstammen, als Indoanile zu bezeichnen.

§ I. Indophenolartige Farbstoffe. (Indophenole.)

Diese sich durch verhältnissmässig grosse Unbeständigkeit auszeichnenden Farbkörper entstehen nach vier Methoden:

a) Durch Einwirkung der Chinonchlorimide¹⁾ auf gewisse Phenole in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion vollzieht sich in kürzester Frist; ihr Produkt ist das blaue Alkalisalz einer phenolartigen Verbindung, welche sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe löst.

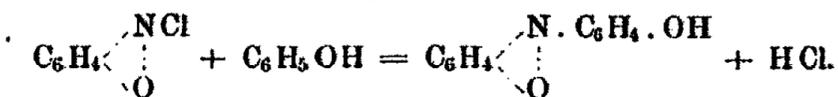
b) Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle eines Paramidophenols und eines Phenols in alkalischer Lösung.

c) Durch Einwirkung der Chinonchlorimide auf Phenole bei einer zwischen 20 und 100° liegenden Temperatur. Es bilden sich die den blauen Alkalisalzen entsprechenden, mit rother Farbe löslichen phenolartigen Verbindungen.

Letztere sind:

d) auch das Produkt der gemeinsamen Oxydation gleicher Moleküle eines Paramidophenols und eines Phenols in essigsaurer Lösung mittelst Chromsäure.

R. Hirsch, welchem wir die erste Mittheilung über die Entstehungsweise von Farbstoffen aus Chinonchlorimiden und Phenolen verdanken, legte seine Ansicht über die Wirkung des Chinonchlorimids auf das Phenol in der Gleichung nieder:



Es gelang ihm jedoch nicht, diese Vermuthung, welche offenbar die einfachste und befriedigendste Erklärung dieser Reaktion bietet, durch analytische Argumente zur Gewissheit zu erheben, da eine Isolirung des Chinonphenolimids, wie der Körper zu nennen sein würde, in keiner Weise gelingt.

Die bekannte Thatsache, dass die Krystallisationsfähigkeit einer Substanz mit der Einführung elektronegativer Atome oder Atomgruppen

¹⁾ Unter Chinonchlorimiden verstehe ich hier nur die von Paramidophenolen derivirenden organischen Chlorstickstoffe mit der typischen Gruppe

$\text{O} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{N} \text{---} \text{Cl} \end{array}$. Die sogenannten Chinondichlordiimide mit der typischen Gruppe

$\text{Cl} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{Cl} \end{array}$ verhalten sich wesentlich anders. Sie, wie auch die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Basen, wirken bei gleichzeitiger Abwesenheit eines Alkalis und eines reducirend wirkenden Agens nur auf die freien Phenole, und auf diese erst nach längerer Zeit und bei höherer Temperatur unter Bildung blauer, in Alkalien mit derselben Farbe löslicher Farbstoffe. Dieselben sind noch nicht näher untersucht worden.

wächst, machte es nun sehr wahrscheinlich, dass man, statt vom Chinonchlorimid, von einem gechlorten oder gebromten Chlorimid ausgehend, zu fassbaren und zur Analyse geeigneten Substanzen gelangen werde. Ich habe daher im Einverständnis mit Hrn. Hirsch zunächst das leicht zugängliche Dibromchinonchlorimid in dieser Richtung einer näheren Untersuchung unterworfen.

Dibromchinonchlorimid.

Dibromparanitrophenol, ($\text{OH}:\text{Br}:\text{NO}_2:\text{Br} = 1:2:4:6$), durch allmähliches Eintragen von 1 Molekül Paranitrophenol in 2 Moleküle Brom in fast theoretischer Ausbeute (90 pCt.) erhalten, wurde mittelst Zinn und Salzsäure reducirt. Das in Salzsäure sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz des Dibromparamidophenolchlorhydrates scheidet sich in farblosen prismatischen Nadeln ab und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser rein.

Zur Ueberführung in das Chlorimid bedient man sich zweckmässig dieses Zinndoppelsalzes, da merkwürdigerweise das Dibromamidophenolchlorhydrat hierzu durchaus nicht geeignet ist.

In etwas angesäuerter, zehncprocentiger, wässriger Lösung mit Chlorkalklösung nach und nach zusammengebracht, liefert dieses Doppelsalz das Dibromchinonchlorimid nahezu quantitativ in hellgelben bis fleischfarbenen Krystallen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, besser aus Eisessig, die Form dunkelgelber, langer, spröder Prismen besitzen vom Schmp. 80° und dem Zersetzungspunkt 121° .

0.289 g ergaben 0.256 g Kohlensäure und 0.0247 g Wasser.

Ber. für $\text{N} \cdot \overset{\text{Cl}}{\text{C}_6\text{H}_2} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{O}$		Gefunden
C	24.04	24.16 pCt.
H	0.67	0.95 »

A. Darstellung des Dibromchinonphenolimids durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf eine alkalische Phenollösung.

Die Umsetzung in das

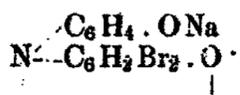
Natriumsalz des Dibromchinonphenolimids

vollzieht sich am glattesten, indem man je 5 g des mit etwas verdünntem Alkohol angeriebenen Chlorimids allmählich und unter Umrühren in je 8—12 ccm einer alkalischen Phenollösung einträgt, welche im Cubikcentimeter 0.2 g Phenol enthält. Der blaue Farbstoff wird beinahe momentan gebildet und scheidet sich alsbald in goldgrün schimmernden Krystallen ab. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mit einer halbgesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen.

Die vollständige Reinigung des Körpers bietet seiner Löslichkeitsverhältnisse wegen einige Schwierigkeit. Am besten gelingt dieselbe in folgender Weise.

Das Rohprodukt wird bei circa 80° in der eben genügenden Menge Wasser gelöst; man filtrirt von Verunreinigungen ab, fügt $\frac{1}{3}$ des Volumens an Natronlauge von 1.29 specifischem Gewicht hinzu und dann soviel einer concentrirten Traubenzuckerlösung, dass bei erneutem Erwärmen die blaue Farbe gerade verschwindet. Jetzt wird schnell filtrirt und das Filtrat in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Natriumverbindung des Dibromchinonphenolimids in langen Prismen ab. Dieselben zeigen prachtvollen goldgrünen Flächenschimmer und lassen das Licht mit blauer Farbe durch.

Die Analyse bestätigte die Formel



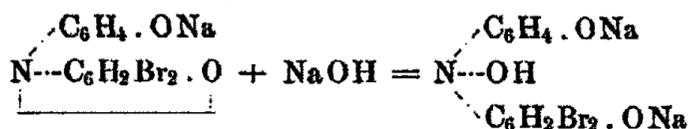
I. 0.27875 g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure und 0.0505 g Wasser.

II. 0.4128 g Substanz lieferten 0.078 g Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	37.99	37.66	— pCt.
H	1.58	2.01	— „
Na	6.07	—	5.95 „

Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol mit rein blauer Farbe.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge in der Wärme. Die blaue Farbe der Lösung verschwindet und macht einer blassrothen Platz; in der Kälte und bei Luftzutritt stellt sich die blaue Färbung wieder her. Da wegen Abwesenheit eines reducirend wirkenden Agens die Bildung eines Leukokörper oder gar eine Zersetzung der Verbindung in Dibromamidophenol und Phenol ausgeschlossen ist, so liegt die Annahme am nächsten, es bestehe die Wirkung des Natriumhydroxyds auf das Dibromchinonphenolnatriimid in einer Sprengung der zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom vorhandenen Bindung, der Art, dass sich Hydroxyl an Stickstoff und Natrium an Sauerstoff lagert.



Vor der Hand muss ich es noch dahingestellt sein lassen, ob die Reaktion in diesem Sinne verläuft; sie würde eventuell zu Abkömm-

lingen aromatisch substituierter Hydroxylamine führen. Sicher ist nur, dass eine Spaltung des Chinonphenolimidmoleküls nicht stattfindet, und dass der dem neuen Natriumsalz zu Grunde liegende Phenolkörper mit dem Leukodibromchinonphenolimid nicht identisch ist.

Verdünnte Säuren setzen aus Dibromchinonphenolnatriimid das

Dibromchinonphenolimid

in Freiheit. Dieses wird am besten aus der etwa 60° warmen wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch langsame Zugabe von Essigsäure gefällt. Es krystallisiert in dunkelrothen, fast schwarzen Prismen mit metallischem Reflex.

I. 0.33025 g Substanz lieferten 0.48475 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser.

II. 0.3775 g Substanz lieferten 12 ccm Stickstoff bei 11° und 762 mm Druck.

Ber. für N	C ₆ H ₄ .OH ---C ₆ H ₂ Br ₂ .O	Gefunden	
		I.	II.
C	40.34	40.03	— pCt.
H	1.96	2.22	— „
N	3.92	—	3.85 „

Die Verbindung löst sich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig; sie ist unlöslich in Wasser. Den Schmelzpunkt zu nehmen ist mir nicht gelungen.

Interessant ist ihr Verhalten gegenüber stärkeren Mineralsäuren; sie spaltet sich unter deren Einfluss in Dibromparamidophenol und Chinon.

Ersteres macht sich durch seinen stechenden Geruch bemerklich, wenn man das Dibromchinonphenolimid in Wasser suspendirt und unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zum Sieden erhitzt.

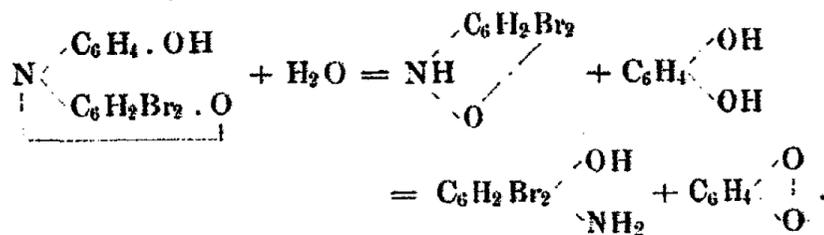
Letzteres erkennt man leicht folgendermaassen:

Die essigsäure rothe Lösung des Dibromchinonphenolimids wird mit etwas Salzsäure so lange erwärmt, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Gelb umgeschlagen ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von braunen Flocken ab und versetzt das klare Filtrat mit soviel Chlorkalklösung, dass eine rein gelbe Emulsion von Dibromchinonchlorimid entsteht. Einige Tropfen Phenol nehmen dieses beim Schütteln auf, und übersättigt man jetzt mit Natronlauge, so dokumentirt sich das gebildete Dibromchinonphenolnatriimid durch seine blaue Farbe.

Noch einfacher lässt sich Dibromamidophenol nachweisen, indem man die mit etwas Phenol versetzte saure Lösung mit Natronlauge

übersättigt und der Luft exponirt; es tritt dieselbe Farbenercheinung auf.

Die Spaltung des Dibromchinouphenolimids in Dibromamidophenol und Chinon ist offenbar so zu deuten, dass sich intermediär Dibromchinonimid und Hydrochinon bildet, welches, unter Verlust zweier Wasserstoffatome in Chinon übergehend, das Dibromchinonimid zu Dibromamidophenol reducirt, gemäss der Gleichung:



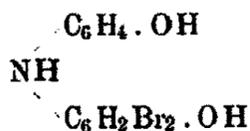
Leukodibromchinonphenolimid.

Das Verschwinden der blauen Farbe beim Erwärmen der alkalischen Lösung des Dibromchinonphenolimids in Gegenwart von Traubenzucker beruht auf der Entstehung des Natriumsalzes der entsprechenden Leukoverbindung. Dasselbe ist seiner ungemein grossen Löslichkeit und Oxydirbarkeit halber sehr schwer zu fassen. Leicht jedoch gelingt die Isolirung des Leukodibromchinonphenolimids; es fällt durch Einleiten von schwefliger Säure in die warme wässrige Lösung des Natriumsalzes in farblosen Prismen aus.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich. Sie schmilzt unter Dunkelung bei 170°.

In trockener Luft lässt sie sich unverändert aufbewahren.

Die analytischen Daten bestätigen die Formel:



I. 0.4129 g Substanz lieferten 0.61 g Kohlensäure und 0.1063 g Wasser.

II. 0.36275 g Substanz lieferten 12.3 ccm Stickstoff bei 11° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	40.11	40.29	—	
H	2.51	2.86	—	
N	3.90	—	4.03	

Wenn es erlaubt erscheint, die Reaktionsweise des Dibromchinonchlorimids auf das Phenol als einen typischen Vorgang aufzufassen, so

ist mit Vorstehendem der Beweis für die Richtigkeit der Hirsch'schen Ansicht erbracht.

Bezüglich der Art, in welcher das Chlorimid in das Phenolmolekül eingreift, lässt sich weiter noch erkennen, dass in letzterem ein bestimmtes, und zwar das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch das Chlor des Chlorimids eliminiert wird, demnach in dem Molekül des Dibromchinonphenolimids Hydroxyl und Stickstoff die Parastellung einnehmen. Dafür spricht nicht nur das Verhalten dieses Körpers gegenüber Mineralsäuren, es drängen zu dieser Annahme auch die abweichenden Farbenercheinungen, welche bei der Vereinigung des Dibromchinonchlorimids mit anderen Phenolen in alkalischer Lösung auftreten.

Unter diesen Umständen giebt nämlich:

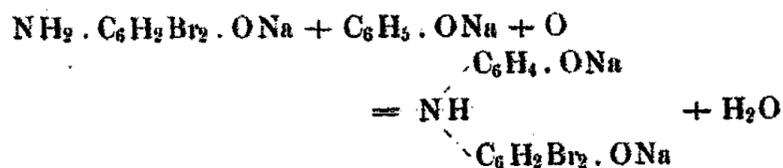
1. Hydrochinon eine bräune Färbung (bedingt durch die Zersetzung des Chlorimids und die Oxydation des Hydrochinons).
2. Resorcin eine purpurne Färbung.
3. Brenzcatechin eine violette Färbung.
4. Guajacol eine blaue Färbung.
5. Thymol eine blaue Färbung.
6. *o*-Kresol eine blaue Färbung.
7. *o*-Oxybenzaldehyd eine blaue Färbung.
8. Salicylsäure eine blaue Färbung.
9. α -Naphtol eine blauviolette Färbung.

Die den Reaktionen 4—9 entsprechenden Produkte sind gut kristallisierende Verbindungen, über welche später berichtet werden wird.

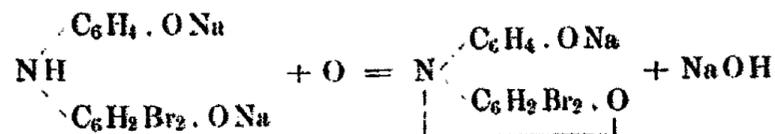
B. Darstellung des Dibromchinonphenolimids durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dibromamidophenol und Phenol in alkalischer Lösung.

Auf die Identität der nach dieser und nach der unter a) beschriebenen Methode entstehenden Substanzen ist zuerst von den HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt¹⁾ aufmerksam gemacht worden. In diesem Falle dient an Stelle des Dibromchinonchlorimids das Reduktionsprodukt desselben, das Dibromamidophenol, als Ausgangsmaterial; zur Erzeugung des Farbkörpers bedarf es daher der Anwesenheit eines sauerstoffabgebenden Mittels, wie Kaliumbichromat oder Ferricyankalium, indem die Bildung des Dibromchinonphenolimids hier im Sinne der Gleichungen:

¹⁾ D. R.-P. No. 15915.



und



vor sich geht.

Das

Dibromamidophenol

wird aus der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Natriumcarbonat als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 180°, welche in verdünnten Säuren, bei weitem leichter jedoch in Alkalien löslich sind.

0.533 g Substanz lieferten 0.5295 g Kohlensäure und 0.1036 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$		Gefunden
C	26.97	27.09 pCt.
H	1.87	2.16 »

Dibromchinonphenolimid.

Werden 26 g Dibromamidophenol mit 10 g Phenol in 40 g Natronlauge von 1.29 specifischem Gewicht und etwa dem gleichen Volumen Wasser gelöst, so bewirkt schon der Luftsauerstoff Farbstoffbildung. Oxydirt man mit einer Kaliumbichromatlösung bei gewöhnlicher Temperatur so lange, bis unverändertes Phenol nicht mehr deutlich nachweisbar ist, so hat sich das blaue Natriumsalz theilweise schon abgeschieden; der Rest wird durch Kochsalz ausgefällt.

Es wurde in früher besprochener Weise gereinigt und aus ihm das Dibromchinonphenolimid mit allen diesen Körper charakterisirenden Eigenschaften gewonnen.

0.267 g Substanz lieferten 9.5 cem Stickstoff bei 20° und 751 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NBr}_2\text{O}_2$		Gefunden
N	3.92	4.02 pCt.

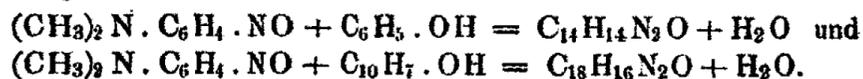
Die Methoden c und d betreffend begnüge ich mich zu erwähnen, dass dieselben direkt zum Dibromchinonphenolimid führen. Sie können nur ein theoretisches Interesse beanspruchen, da in ihnen mit den Bedingungen zur Bildung auch diejenigen zur Zersetzung des Farbkörpers gegeben sind.

§ II. Indophenole (Indoanile).

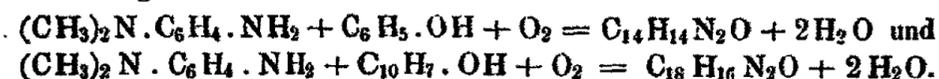
Die Indophenole sind von den HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt ungefähr zu derselben Zeit entdeckt worden, als die HHrn. R. Schmitt und M. Andresen das Trichlorchinondimethylanilenimid auffanden, welches meiner Ansicht nach auch zu dieser Gruppe von Verbindungen zu rechnen ist.

Diese blauen Farbstoffe unterscheiden sich scharf von den unter § I besprochenen durch ihre Unfähigkeit, mit Ammoniak oder Alkalien wasserlösliche Salze zu bilden; vielmehr besitzen sie einen mehr oder weniger deutlichen basischen Charakter, welcher durch das Vorhandensein einer tertiären Amidgruppe, wie $N(CH_3)_2$, bedingt wird. In dem ihre Darstellung behandelnden Hauptpatent¹⁾ werden besonders zwei Repräsentanten der Indophenole namhaft gemacht, das Phenolblau und das α -Naphтолblau.

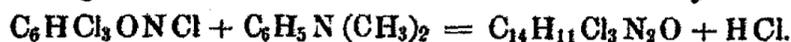
Beide Substanzen entstehen nach zwei Methoden. Einerseits durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol und α -Naphтол in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Traubenzucker. Der Meinung der Entdecker gemäss entsprechen diesen Reaktionen die Gleichungen:



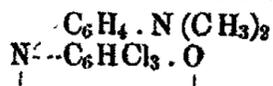
Andererseits durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenyldiamin und Phenol, bezgl. α -Naphтол, ebenfalls in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur, im Sinne der Gleichungen:



Das Trichlorchinondimethylanilenimid bildet sich durch Einwirkung des Trichlorchinonchlorimids auf das Dimethylanilin.

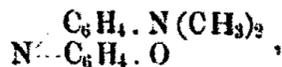


Phenolblau, α -Naphтолblau und Trichlorchinondimethylanilenimid zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Gegen Alkalien in der Kälte verhältnissmässig beständig, werden sie namentlich von concentrirteren Säuren mit Leichtigkeit zersetzt. Dieser Umstand deutet auf eine Analogie hinsichtlich ihrer Constitution, und man ist in Versuchung, da dem Trichlorchinondimethylanilenimid unzweifelhaft die rationelle Formel $C_{14} H_{11} Cl_3 N_2 O$ und die Strukturformel

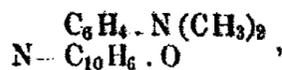


¹⁾ D. R.-P. No. 15915.

zukommt, dieses als das Trichlorsubstitutionsprodukt des Phenolblaus $C_{14}H_{14}N_2O$ aufzufassen, welches letzteres demnach als Benzochinon-dimethylanilenimid,



und entsprechend das α -Naphtholblau $C_{18}H_{16}N_2O$ als α -Naphtochinon-dimethylanilenimid,



zu betrachten sein würde.

Es ist mir nun bisher allerdings nicht gelungen, diese Ansicht durch Erzielung befriedigender analytischer Daten zu erhärten; gleichwohl glaube ich auf einem anderen Wege eine Stütze für dieselbe gefunden zu haben.

Schon in dem Hauptpatent wird darauf hingewiesen, dass die Indophenole sich in ganz schwachen Säuren zunächst auflösen, dass aber schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung beginnt, die sich um so rascher vollendet, je höher die Temperatur ist, und deren Resultat ein Gemisch bräunlicher Substanzen darstellt.

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. A. Schlieper in Elberfeld gelangte ich in den Besitz einer Indophenolpaste, welche dem Etablissement der Firma L. Casella & Co. in Frankfurt a. M. entstammte. Dieses Produkt zeichnet sich den früher von dieser Firma unter dem gleichen Namen gelieferten Farbmaterien gegenüber durch bedeutend grössere Reinheit aus, und repräsentirt eine blauviolette, schön bronceglänzende Paste, welche von Alkohol mit rein blauer Farbe aufgenommen wird.

Ich ergriff die Gelegenheit, die Einwirkung einer mässig concentrirten Salzsäure auf dieses Indophenol etwas sorgfältiger zu studiren, und bin dabei zu einem ganz überraschenden Resultat gelangt.

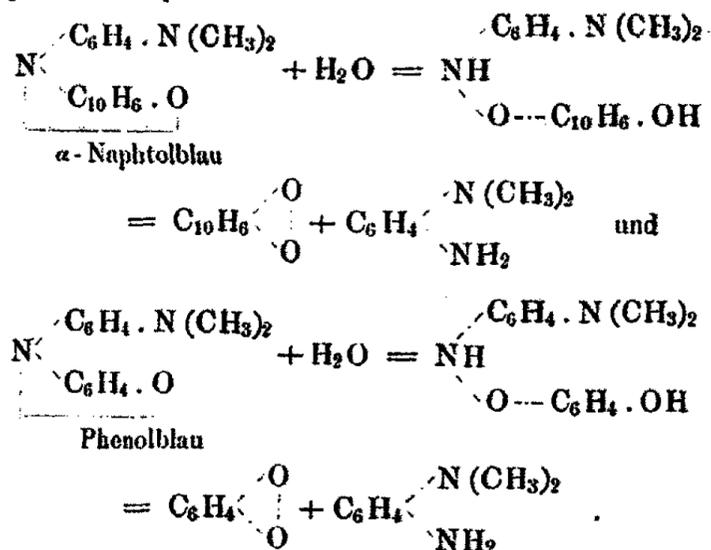
Uebergiesst man die Paste mit Salzsäure, so löst sie sich zunächst mit dunkelgelber Farbe auf. Offenbar entsteht das salzsaure Salz des Farbstoffs. Sehr bald jedoch erstarrt die Lösung zu einer grauen Gallerte. Schüttelt man nun mit Aether aus, so entzieht derselbe einen beim Verdunsten zurückbleibenden krystallinischen Körper, welcher mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, diesen einen stechenden Geruch verleihend, und durch Destillation so gereinigt in den gelben Nadeln des α -Naphtochinons mit allen Eigenschaften dieser Substanz behaftet, erscheint.

Die mit Aether extrahirte saure Lösung enthält salzsaures Dimethylparaphenylendiamin. Dasselbe war leicht durch seine Reaktionen nachzuweisen.

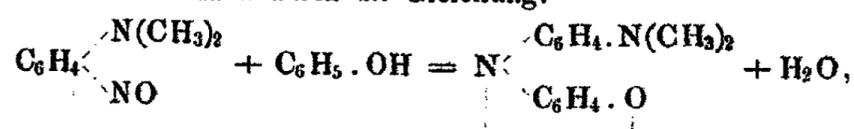
Mit Natronlauge übersättigt, liefert es, in Gegenwart von Phenol oder α -Naphthol oxydirt, Phenolblau resp. Naphtholblau; in saurer Lösung nach Sättigung derselben mit Schwefelwasserstoff, unter dem oxydirenden Einfluss von Eisenchlorid Methylenblau.

Demnach besteht diese Paste aus α -Naphtholblau. Ganz analog reagirt Salzsäure auf Phenolblau, hier sind die Spaltungsprodukte Benzochinon und Dimethylparaphenyldiamin.

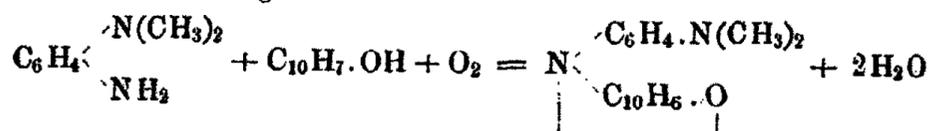
Nach den beim Dibromchinonphenolimid gemachten Erfahrungen liegt es nun nahe, diese merkwürdige Reaktion im Sinne folgender Gleichungen zu interpretiren:



Die Bildung des Phenolblaus aus Nitrosodimethylanilin und Phenol würde alsdann durch die Gleichung:



die des α -Naphtholblaus aus Dimethylparaphenyldiamin und α -Naphthol durch die Gleichung:



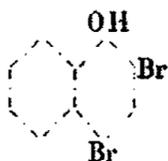
wiederzugeben sein.

Ein ganz besonderes theoretisches Interesse beansprucht eine der Firma L. Casella & Co. patentirte Darstellungsweise des α -Naphtholblaus mit Hilfe des Biedermann'schen Dibrom- α -naphthols. Ueber dieselbe wird in der Patentschrift¹⁾ berichtet, dass sie auf der

¹⁾ III. Zusatzpatent zu D. R.-P. No. 15915.

bisher unbekanntem Eigenthümlichkeit des Dibrom- α -naphthols beruhe, bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure entziehenden Mitteln Brom zu verlieren und unter diesen Umständen ebenso wie die Bromüre der Fettreihe zu Condensationen Veranlassung zu geben. Beim Erwärmen von Dibrom- α -naphthol auf dem Wasserbade mit einer wässrigen Lösung von Dimethylparaphenyldiamin unter gelegentlichem Zusatz von kohlensaurem Natron oder kautischem Natron, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibe, bilde sich ein rein blauer Niederschlag von Indophenol, welches mit dem nach anderen Methoden dargestellten durchaus identisch sei.

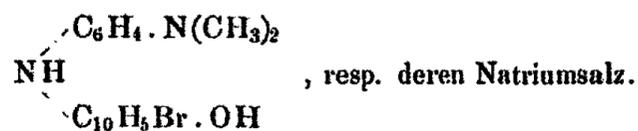
Das Dibrom- α -naphthol liefert bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Phtalsäure; die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe befinden sich daher in demselben Benzolkern. Da ferner in dem ebenfalls durch direkte Bromirung entstehenden Körner'schen Dibromphenol, OH:Br:Br, die Stellung 1:2:4 haben, so ist das Dibrom- α -naphthol sehr wahrscheinlich nach dem Schema



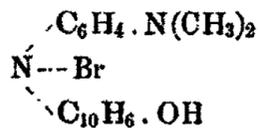
constituirt.

Ueber die α -Naphtholblausynthese aus diesem Körper und dem Dimethylparaphenyldiamin kann man sich nun folgende Vorstellung machen:

Das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Bromatom vereinigt sich mit einem Wasserstoffatom der Amidgruppe des Dimethylparaphenyldiamins zu Bromwasserstoff, welcher als Bromnatrium in wässrige Lösung geht. Zugleich resultirt eine Verbindung:

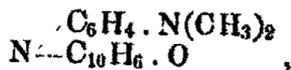


In zweiter Phase erfolgt ein Platzwechsel¹⁾ innerhalb des Moleküls derselben, der Art, dass das Bromatom mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe den Platz vertauscht, im Sinne der Formel



¹⁾ Diese Annahme erscheint nicht allzu gewagt, wenn man sich der zahlreichen ähnlichen Beispiele erinnert, welche namentlich die Chemie des Indigo auszeichnen.

Der so gebildete Körper ist ohne Zweifel sehr unbeständiger Natur; er verwandelt sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in den stabileren

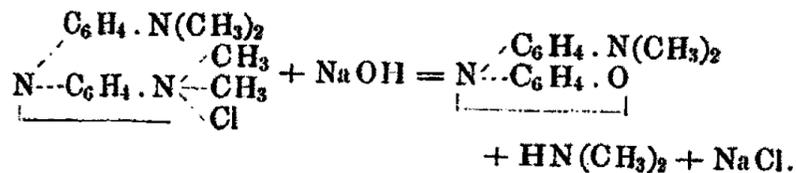


das α -Naphtholblau.

Man sollte nun meinen, da die von mir vorgeschlagenen Formeln für das Naphtholblau und das Phenolblau gewiss manches für sich haben, es müsse möglich sein, diese Farbstoffe aus Naphtochinon-resp. Chinonchlorimid und Dimethylanilin herzustellen. Leider ist diese Synthese beim Naphtholblau aus dem Grunde nicht ausführbar, weil das aus Paramido- α -naphthol entstehende Chlorimid nach Hirsch nicht die Zusammensetzung des Naphtochinonchlorimids besitzt. Für das Phenolblau bin ich zur Zeit noch nicht in der Lage zu sagen, ob der in diesem Falle allerdings sich bildende blaue Farbstoff damit identisch ist. Zwar ist es möglich, dass der nach dem II. Zusatzpatent zu No. 15915 durch gemeinsame Oxydation von Paramidophenol und Dimethylanilin entstehende Körper das Phenolblau repräsentirt; wahrscheinlicher jedoch gehört derselbe in die Gruppe der Meldola'schen Farbstoffe, welche sich von den Indophenolen durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren unterscheiden. Nicht ohne Interesse ist schliesslich eine Reaktion, welche eine Beziehung zwischen safraninartigen und indophenolartigen Substanzen anbahnt.

Uebergiesst man das Bindschedler'sche Dimethylphenylengrün mit Natronlauge, so färbt es sich blau und entwickelt beim Erwärmen reichlich Dimethylamin.

Damit sind die Bedingungen zur Bildung von Phenolblau gegeben, denn



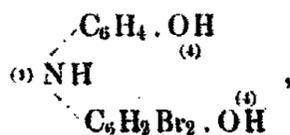
Vorstehende Mittheilungen laden nach verschiedenen Richtungen hin zu eingehenderen Studien ein, welche manche beachtenswerthe Resultate zu Tage fördern dürften.

Schon jetzt lässt sich erkennen, dass die Zahl der Farbstoffe gebenden Grundsubstanzen inzwischen eine Vermehrung erfahren hat.

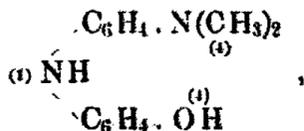
Dieselbe Bedeutung nämlich, welche das Triphenylmethan und seine Homologen für die Rosanilin-, Rosolsäure- und Phtaleingruppe beanspruchen, scheint dem Diphenylamin, dem Diphenylhydrosulfamin und dem Phenyl- α -naphthylamin für die indophenolartigen Farbstoffe,

die Indophenole, die Gruppe, welche das Methyleneblau vertritt, die Safranine, das Anilinschwarz und die Induline zuzukommen.

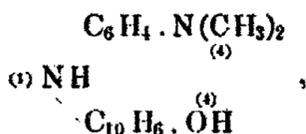
Ist doch das Leukodibromchinonphenolimid nichts anderes als Diparaoxydibromdiphenylamin,



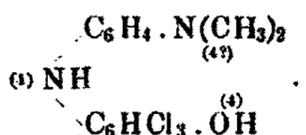
die Leukoverbindung des Phenolblau, das Phenolweiss, sehr wahrscheinlich Dimethylparamidoparaoxydiphenylamin,



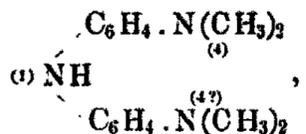
das α -Naphтолweiss: Dimethylparamidoparaoxyphenyl- α -naphthylamin,



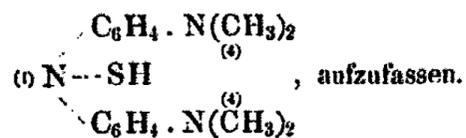
das Leukotrchlorchinondimethylanilenimid oder Trichlor-dimethylanilenamidophenol nichts anderes als Dimethyl-para(?)amidoparaoxytrichlordiphenylamin,



Andererseits ist das Leukodimethylphenylengrün als Tetramethyldiparamidodiphenylamin,



und das Leukomethyleneblau oder Methylene Weiss als Tetramethyldiparamidodiphenylhydrosulfamin,



Die Wichtigkeit des Diparamidodiphenylamins für die Safranine ist durch die interessante Arbeit des Hrn. Nietzki vor Kurzem bekannt geworden. Dieser Chemiker entdeckte bekanntlich jenes Amin als Spaltungsprodukt des Anilinschwarz.

Wenn ich schliesslich noch erwähne, dass meinen Beobachtungen zu Folge, über die ich seiner Zeit zu berichten mir erlauben werde, das Diphenylamin und seine Homologen die Basis für die Induline bilden, so geschieht dies nur, um meine obige Behauptung zu begründen.

Bei der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit welcher das Diphenylamin und ähnliche Imidokörper im Grossbetriebe hergestellt werden können, lässt sich wohl mit einiger Sicherheit voraussehen, dass dieselben eine grössere Rolle in der Farbenindustrie zu spielen berufen sind.

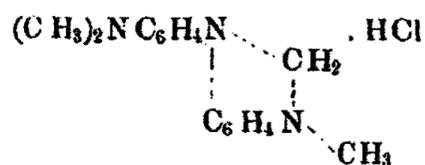
506. E. Erlenmeyer: Zur Constitution des Methylenblau.

[Vorläufige Notiz.]

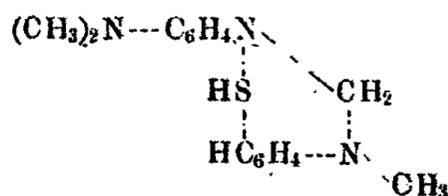
(Eingegangen am 27. November.)

Die vorläufige Notiz von R. Möhlau in dem soeben erschienenen Heft 16, S. 2728 dieser Berichte, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Schon seit längerer Zeit mit der Ermittlung der Constitution des Methylenblaus beschäftigt, habe ich ebenfalls gefunden, dass man aus dem Bindschedler'schen Grün mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid Methylenblau bekommt.

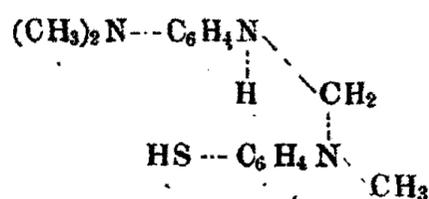
Ich dachte mir die Constitution des Bindschedler'schen Grüns abweichend von Nietzki so:



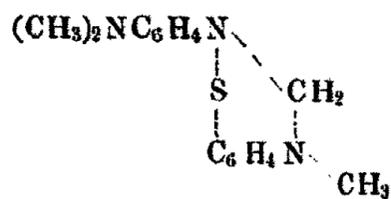
und hielt es für möglich, durch Schwefelwasserstoff daraus die Verbindung:



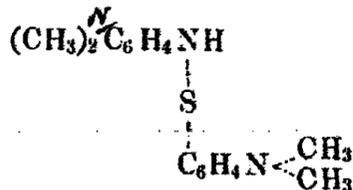
oder wahrscheinlicher:



zu erzeugen, die dann durch Eisenchlorid unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in Methylenblau übergeht, das ich mir vorläufig so denke:



das Methylenweiss halte ich vor der Hand für:



Nach meinen bisherigen Beobachtungen erachte ich es für unwahrscheinlich, dass in dem Methylenblau der Schwefel zwischen zwei Stickstoffatome eingefügt ist, wie es Möhlau annimmt.

Frankfurt a./M., den 26. November 1883.

507. C. Liebermann: Zur Constitution der Azonaphtol-farbstoffe.

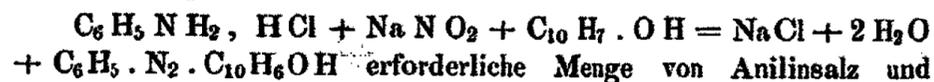
[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November vom Verfasser.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Ganz allgemein nimmt man an, dass die beiden parallelen Reihen von Azoverbindungen, welche α -Naphtol einer- und β -Naphtol andererseits mit den verschiedenen Diazoverbindungen eingeht, bis auf den Unterschied in der Stellung des Naphtolhydroxyls dieselbe Constitution besitzen.

Eine von Hrn. Dr. S. Pfaff gemachte Beobachtung, welche mir derselbe jüngst, mit dem Anheingeben sie weiter zu verfolgen, mittheilte, führt mich indessen zu einer gerade entgegengesetzten Ansicht.

Wenn man nach Hrn. Dr. Pfaff zu einem dünnen Brei von α -Naphtol, wie man ihn durch exacte Ausfällung einer verdünnten Naphtolalkalilösung mit der äquivalenten Säuremenge erhält, die nach der Gleichung:



Natriumnitrit setzt¹⁾, so tritt vom Beginn des Zusatzes des letzteren Reagens die Farbstoffbildung ein. Wird aber unter genau gleichen Bedingungen β -Naphthol angewendet, so bleibt die Mischung auch nach dem Zusatz von Natriumnitrit so gut wie farblos. Setzt man hierauf reichlich Alkali zu der Mischung, so bildet sich auch hier ein sehr schöner Farbstoff. In ähnlicher Weise wie das Anilin verhalten sich auch andere aromatische Basen den Naphtholen gegenüber. Hieraus ergibt sich zunächst eine Verschiedenheit in der Azotierungsfähigkeit des α -Naphthols von seinem β -Isomeren, welche bislang, trotzdem mehrere hierher gehörige Verbindungen bekannt sind, der Beachtung entgangen ist. Der letztere Umstand erklärt sich daraus, dass man die Azofarbstoffe bekanntlich meist anders, nämlich so darstellt, dass das Diazotierungsgemisch der alkalischen Lösung des phenolartigen Körpers zugefügt wird, wo in Folge des überschüssig vorhandenen Alkalis die Farbstoffbildung nach Obigem auch beim β -Naphthol sofort eintreten muss. Selbstverständlich kann man auch den letzteren Weg zum Zweck der Darstellung der hier in Betracht kommenden Farbstoffe benutzen.

Viel hervorragender als die Bildungsverschiedenheit der beiden Isomeren ist aber der gleichfalls von Hrn. Pfaff beobachtete Unterschied im Verhalten des Farbstoffs aus α - und des aus β -Naphthol. Während nämlich der erstere, wie dies die für ihn zu erwartende Constitution $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ erheischt, mit grösster Leichtigkeit in kaltem, verdünntem Alkali löslich ist, wird die β -Verbindung selbst von stärkerem Alkali in der Kälte gar nicht und beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge gelöst, um alsdann beim Erkalten dieser Lösung unverändert wieder auszufallen. Falls beide Farbstoffe dieselbe Zusammensetzung haben, wird demnach für die β -Verbindung eine andere Constitution angenommen werden müssen, welche ihre Alkaliunlöslichkeit erklärt.

Davon, dass hier eine Gruppenreaction vorliegt, habe ich mich durch Variiren des Diazobestandtheils überzeugt. Cumidin und β -Naphthylamin an Stelle des Anilins angewendet, geben in gleicher Weise einen in Alkali löslichen α - und einen alkaliunlöslichen β -Naphtholfarbstoff. Die β -Farbstoffe unterscheiden sich ferner durch ihre Kry-

¹⁾ Zweckmässig wird 1 Molekül (144 g) Naphthol und 1 Molekül Natron in 10–15 L Wasser gelöst und unter fortwährendem Rühren durch Zusatz von Salzsäure das Naphthol feinflockig ausgefällt, bis die Flüssigkeit neutral reagiert. Darauf wird die ziemlich concentrirte Lösung von 1 Molekül (129 g) salzsaurem Anilin zugesetzt, mit Eis gekühlt und nun die 20procentige Lösung von 1 Molekül (70 g) Natriumnitrit zugefügt. Die Mischung muss dann zur Vollendung der Reaction noch $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt werden.

stallisationsfähigkeit, ihre schwerere Löslichkeit und den meist niedrigeren Schmelzpunkt von den entsprechenden α -Verbindungen.

Benzolazo- α -naphthol, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-OH(\alpha)$. Die in oben angegebener Weise dargestellte Verbindung ist bereits auf anderem Wege von Typke ¹⁾, aber wie es scheint nur in unreinem Zustand erhalten worden. Nach ihm sollen zwei isomere, bei resp. 166 und 175° schmelzende Verbindungen entstehen, die er jedoch nicht genauer getrennt hat und als »scheinbar amorphe, aber aus mikroskopischen Krystallen bestehende Pulver« beschreibt. Ich konnte den Haupttheil der Verbindung durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in schönen, stabblauen Nadeln erhalten, welche ziemlich scharf bei 193° schmolzen, obwohl sie sich gleichzeitig unter stürmischer Gasentwicklung zersetzten. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit violetter Farbe löslich. Ihre Stickstoffbestimmung gab die der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11.60	11.30 pCt.

Die Existenz einer isomeren Verbindung in den Mutterlaugen habe ich bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt, jedenfalls ist sie nur in kleiner Menge vorhanden.

Benzolazo- β -naphthol, $C_{16}H_{12}N_2O$. Diese ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindung erhält man aus siedendem Alkohol beim schnellen Erkalten desselben in rothgoldig glänzenden, langgestreckten Blättchen, beim langsamen in dunkelkantharidenglänzenden, langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe. Auch in Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134°. Ihre Analyse entspricht gleichfalls der Formel $C_{16}H_{12}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	77.93	77.42 pCt.
H	5.03	4.84 »
N	11.16	11.29 »

In wässrigem Alkali ist die Verbindung unlöslich²⁾. Von Natriumalkoholat wird sie sofort in der Kälte reichlich gelöst, durch Wasser aber wieder vollkommen unverändert, und nicht etwa als Kalisalz gefällt. Dagegen hat sie bis zu einem gewissen Grade einen schwach basischen Charakter, insofern sie sich in starker Salzsäure (specifisches

¹⁾ Diese Berichte X, 1530.

²⁾ Wallach und Fischer (dicse Berichte XV, S. 2814) haben bereits namentlich bei den Disazoverbindungen des Resorcins beobachtet, dass gleichzeitig zwei Isomere entstehen, von denen das eine alkalilöslich, das andere alkalionlöslich ist. Die bei der Behandlung mit Alkali unlöslich gebliebenen Verbindungen erklären sie sehr bestimmt für unlösliche Alkalisalze ohne in-

Gewicht 1.19) und in Bromwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.49) schon in der Kälte in einiger Menge mit rother Farbe auflöst. Beim Erwärmen mit diesen Säuren löst sich die Verbindung noch stärker und scheidet sich bald darauf in kantharidengrünen Krystallnadeln ab, welche wohl ein sehr loses salzsaures Salz sind, insofern sie, auf Porzellan abgesaugt, durch Verlust der Salzsäure allmählich wieder die rothe Farbe annehmen.

Das Benzolazo- α -naphthol löst sich unter den gleichen Bedingungen nur äusserst wenig in denselben Säuren auf.

Ich habe deshalb versucht, die Menge Salzsäuregas festzustellen, welche gleiche Mengen beider Verbindungen binden. Ohne hier auf die Ausführung des Versuchs einzugehen, erwähne ich nur, dass die α -Verbindung dabei 13.2 pCt., die β -Verbindung 27.7 pCt. Salzsäuregas absorbirte. 1 Molekül Salzsäure erfordert 14.7 pCt., 2 Moleküle 29.4 pCt. Salzsäure.

Die Alkaliunlöslichkeit der β -Verbindung könnte vielleicht zunächst zu der Ansicht führen, dass sie als Benzoldiazooxynaphthalin,



aufzufassen sei. Dem widerspricht aber durchaus ihre Beständigkeit, welche so gross ist, dass sich die Verbindung bei einiger Vorsicht in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren und destilliren lässt.

Darüber, dass auch in ihr der Diazobenzolrest in der gewöhnlichen Weise der Azoverbindungen in den Naphtholkern eingreift, lässt die von mir ausgeführte Reduction mit Zinnchlorür keinen Zweifel.

Der Verlauf der Reaction, die genau nach den von mir bei der analogen Reduction des Naphtholorange gemachten Angaben¹⁾ ausgeführt wurde, war dem dort angegebenen ganz ähnlich. Das Filtrat vom Schwefelzinn, durch lebhaftes Einkochen im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volum gebracht, scheidet beim Erkalten reichlich Krystalle von salzsaurem Amido- β -naphthol ab, während das leichter lösliche salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser genügt, das erstere Salz völlig rein zu erhalten. Aus ihm wurde die Base dargestellt, und an ihrer Schwerlöslichkeit und Fluorescenz als identisch mit dem aus β -Naphtholorange entstehenden α -Amido- β -naphthol erkannt. Ihre Analyse lieferte zwar

dessen diese Auffassung analytisch näher zu belegen. Sollte sie sich bestätigen, so wären diese Verbindungen insofern von den Azo- β -naphtholen verschieden. Eine Erklärung für die auffallende Alkaliunlöslichkeit haben Wallach und Fischer nicht gegeben. Wahrscheinlich gehören ihre Verbindungen in dieselbe Kategorie wie die Azo- β -naphthole d. h. verdanken ihre Alkaliunlöslichkeit der Stellung, welche die Azogruppe gegenüber dem Hydroxyl besetzt hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 53.

entsprechend der ungemein leichten Oxydirbarkeit der Base keine vollkommen scharfen, aber zur Formel genügend stimmende Zahlen.

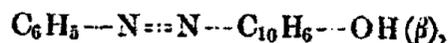
Von allen Erkennungsmitteln des α -Amido- β -naphthols ist aber seine Umwandlung in β -Naphtochinon nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves das sicherste, weil sich die Umwandlung fast quantitativ vollzieht und das β -Naphtochinon selbst und in seinen Derivaten sehr charakteristische Eigenschaften besitzt. Die Bildung desselben war auch in diesem Falle sehr reichlich. Das β -Naphtochinon wurde noch durch seine Nitroverbindung, durch den Uebergang in Dinaphthylchinhydron und Disaphthylhydrochinon, und schliesslich durch eine Stickstoffbestimmung im Naphtochinonanilid

	Gefunden	Berechnet
N	5.34	5.62 pCt.

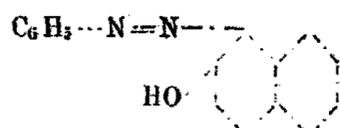
festgestellt.

In Gemeinschaft mit Nietzki und Jacobson habe ich früher allgemein gezeigt, dass die im Diazothell sulfurirten Azo- β -naphthol-farbstoffe bei der Spaltung α -Amido- β -naphthol geben und deshalb sehr brauchbar zur Gewinnung von β -Naphtochinon sind. Das Benzolazo- β -naphthol ist also diesen Farbstoffen analog gebaut; wegen der leichten Zugänglichkeit der Componenten bildet es unstreitig das vorzüglichste Material zur Herstellung grosser Mengen β -Naphtochinone.

Diese Spaltung des Benzolazo- β -naphthols erweist den Eingriff des Diazobenzolrestes in den Naphthalinkern, und zwar in der Orthostellung zum Hydroxyl, und scheint demnach nur die jener des α -Farbstoffes analoge Formel:



oder ausführlicher:



zuzulassen, welche die Alkaliunlöslichkeit der Verbindung nicht erklärt.

Die Sachlage gewinnt indessen ein anderes Aussehen, sobald man sich erinnert, dass, wie Jacobson und ich und später Worms¹⁾ und Böttcher²⁾ in meinem Laboratorium gezeigt haben, gerade diese Orthostellung die in ihr befindlichen Substituenten zur gegenseitigen Einwirkung, speciell zur Bildung von Anhydroverbindungen, sehr geneigt macht.

Das Verhalten der nicht sulfurirten Azo- β -naphthole wird nun leicht verständlich, sobald man eine gegenseitige Einwirkung des

¹⁾ Inauguraldissertation, Leipzig 1883.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1933.

Hydroxyls gegen die in Orthostellung befindliche Azogruppe annimmt, wie sie folgendes Schema andeutet:



welches die Alkaliunlöslichkeit sofort erklärt. Diese Constitution würde auch die niedrigeren Schmelzpunkte der β -Verbindungen erklären. Zu ihrer endgültigen Feststellung werde ich es mir angelegen sein lassen, weitere Beweise zu sammeln.

Es erscheint hiernach nicht unwahrscheinlich, dass auch die sehr zahlreich in technischer Verwendung befindlichen sulfurirten Azo- β -naphtholfarbstoffe eine gleiche Constitutionsverschiedenheit von ihren α -Isomeren besitzen; vielleicht beruhen gerade hierauf die für die Technik so bedeutungsvollen Vorzüge der β -Verbindungen bezüglich des Farbentons und der Echtheit. Bei den sulfurirten Verbindungen musste der auffallende Unterschied der Alkaliunlöslichkeit wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der Sulfurylgruppe der Beobachtung entgehen, und das specielle Studium der Salze dieser Verbindungen, welches den Unterschied vielleicht hervortreten lassen würde, ist bei der Schnelligkeit, mit der von wissenschaftlicher wie technischer Seite viele Hunderte dieser Verbindungen in kürzester Zeit dargestellt worden sind, hierfür zu sehr zurück, und zudem, wie ich mich schon selbst zu überzeugen Gelegenheit hatte, nicht immer, zumal was die basischen Salze anbetrifft, ganz leicht. Beim α -Naphtholorange erkennt man an den Farbenübergängen und Löslichkeitsverhältnissen mit Leichtigkeit die Bildung zweier Salzreihen; viel deutlicher als am β -Naphtholorange, aber auch bei diesem scheinen sie noch vorhanden zu sein.

Ein dem β -Naphthol vergleichbares Analogon bezüglich der Stellung des Hydroxyls ist das Anthrol, da ihm die durch das Schema



ausgedrückte Constitution zukommt. Die Azoverbindungen, welche Anthrol mit Diazobenzol und Diazokumidin eingeht, sind gleichfalls in kaltem Alkali unlöslich. Ich hatte diese Thatsache schon früher beobachtet, sie aber bisher darauf zurückführen zu müssen geglaubt, dass das einzige vorhandene Hydroxyl zur Löslichmachung des sehr grossen Atomcomplexes hier nicht mehr ausreichte.

Die oben erwähnte, schwierigere Bildung der β -Naphtholazofarbstoffe erklärt sich wohl daraus, dass der Diazoest im β -Naphthol keine ihm

hauptsächlich zusagende Parastellung offen vorfindet und daher in die Orthostellung zu treten gezwungen ist.

Der Diazoest verhält sich übrigens bezüglich des Aufsuchens von Stellungen anderen sauren Substituenten ganz ähnlich¹⁾. Er tritt keineswegs, wie vielfach behauptet wird, immer nur in die Parastellung. Beim β -Naphthol tritt er, wie andere Substituenten auch, in die Orthostellung.

Nach einigen Vorversuchen ist es mir sehr wahrscheinlich, dass sich bei vielen Azoverbindungen neben den Hauptprodukten Isomere in kleinerer Menge bilden, die sich auch oft durch Kali trennen zu lassen scheinen, und in denen dann wohl vom Diazoest eine andere als die Parastellung besetzt wird. Die Versuche von Mazzara über die Azoverbindungen des *p*-Kressols bin ich zu wiederholen eben im Begriff. Dass bei besetzter Parastellung der Diazoest eine andere Stellung aufsucht, beweisen die Disazoverbindungen. Aber auch im Besetzen einer freien Parastellung wird der Diazoest behindert oder gefördert werden müssen durch die übrigen Substituenten, die sich in dem phenolartigen Körper befinden, in den er eintreten soll, und durch die Stellungen, welche sie gegenüber der zu besetzenden Parastellung einnehmen. Aus diesem Gesichtspunkte werden die neueren in der Technik gemachten Erfahrungen verständlich, wonach man mittelst Diazolösungen aus einem Gemisch verschiedener phenolartiger Körper einen derselben nach dem andern als Azoverbindung ausfällen, und auf diese Art selbst Isomere von einander trennen kann. Hervorragendes Interesse verdienen in dieser Hinsicht auch die Versuche von S. Pfaff und von Bayer & Co., wonach auch der diazotirte Körper eine wesentliche Rolle und zwar derart spielt, dass er (z. B. Diazoxylol) den einen phenolartigen Körper (z. B. die eine Naphtholmonosulfosäure) fällt, den andern (z. B. die isomere Säure) aber nicht mehr, obwohl letztere durch eine andere Diazosubstanz noch als Azofarbstoff gefällt werden kann, also die erforderliche Substitutionsstelle noch offen ist. Hiernach üben daher offenbar selbst noch die Substituenten des Diazoestes bezüglich des Aufsuchens und der Leichtigkeit des Besetzens der Stellungen einen Einfluss aus.

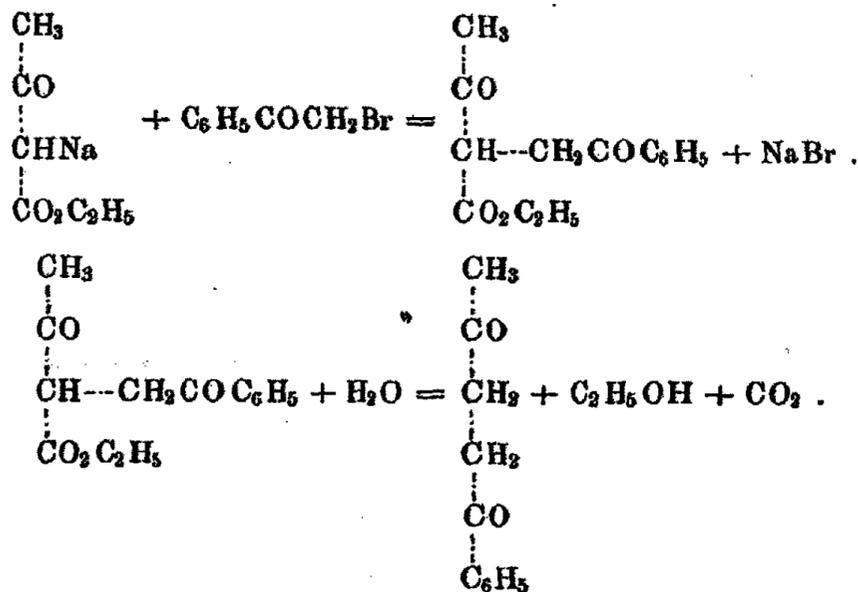
¹⁾ Dass sich complicirte Substituenten hierin ganz wie einfache verhalten, zeigen zahlreiche neuere Arbeiten, z. B. die von Döbner (Ann. 210, 246 und 217, 223) über den Eintritt des Benzoylrestes in den Kern aromatischer Verbindungen.

508. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther.

(Eingegangen am 30. November.)

Durch die Arbeiten von A. Baeyer und W. H. Perkin¹⁾ sowie von E. Fischer und H. Kuzel²⁾ ist eine neue Klasse von Diketonen bekannt geworden, in welchen die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind. Diese interessanten Verbindungen wurden durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigäther und Verseifung des erhaltenen substituirten Aethers dargestellt. Die Doppelketone zeigen die Eigenschaft, in Alkali löslich zu sein.

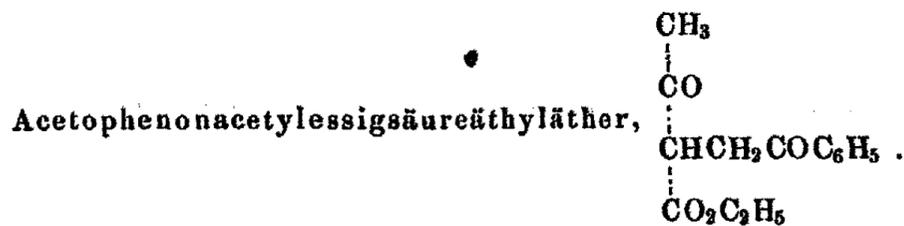
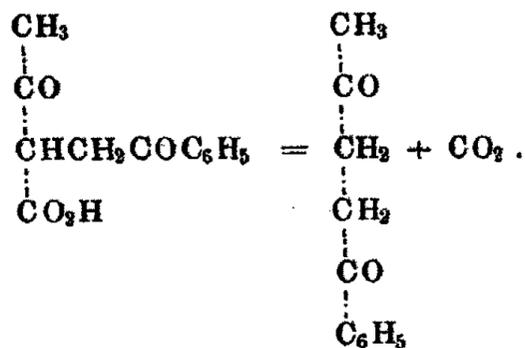
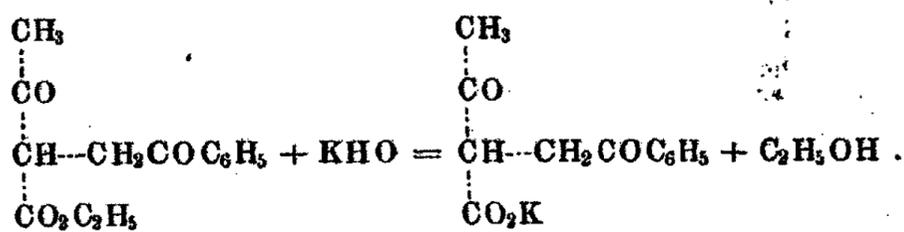
A. Baeyer und W. H. Perkin haben gefunden, dass der Wasserstoff der zwischen 2 Carbonylen stehenden Methylengruppe in diesen Verbindungen durch Natrium vertretbar ist. Sie liessen auf das von ihnen dargestellte Benzoylacetophenon $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$ Natrium und hierauf Benzoylchlorid wirken und erhielten so ein neues Triketon, das Dibenzoylacetophenon, $C_6H_5COCH(COC_6H_5)_2$. Es schien mir von Interesse, ein Diketon, in welchem die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe $---CH_2---CH_2---$ mit einander verbunden sind, darzustellen und zu untersuchen, ob ein solcher Körper die Eigenschaft besitzt, in Alkali löslich zu sein. Eine so zusammengesetzte Verbindung konnte nun durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther, Verseifung und Kohlensäureabspaltung des entstandenen Substitutionsproduktes erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2128.²⁾ Diese Berichte XVI, 33, 163, 2239.

A. Baeyer und W. H. Perkin sowie E. Fischer und H. Kuzel wandten mit Erfolg zur Darstellung der neuen Doppelketone längeres Kochen des substituirten Acetessigäthers mit Wasser und verdünnten Säuren an. Bei Anwendung dieses Verfahrens gelang es mir nicht, den gesuchten Körper darzustellen, und ich schlug daher einen anderen Weg ein.

Vor einiger Zeit hat Ceresole¹⁾ gezeigt, dass durch Behandlung des Acetessigesters resp. seiner Substitutionsprodukte mit verdünnten Alkalien in der Kälte die freien Säuren erhalten werden. Diese freien Acetylessigsäuren sind mehr oder weniger unbeständige Körper, die beim Erwärmen in Kohlensäure und Keton zerfallen. Indem ich diese Methode anwandte, kam ich mit leichter Mühe zum Ziele.

Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung geht in folgender Weise vor sich:

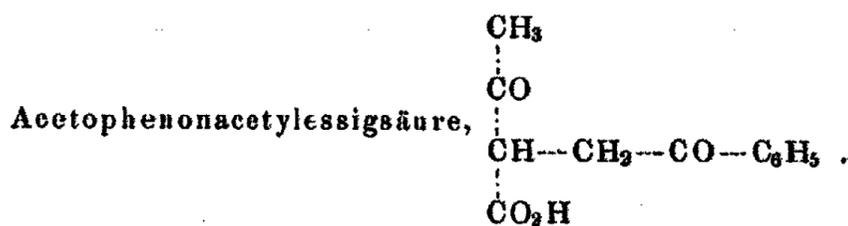


Bringt man berechnete Mengen von Natriumacetessigester in Alkohol gelöst und Bromacetophenon zusammen, so findet sogleich unter Erwärmung und Abscheidung von NaBr die Umsetzung statt. Die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1326, 1871.

Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schwereres Oel ab. Es wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich ein schweres, schwach rothbraun gefärbtes Oel, welches in Wasser fast unlöslich ist. Beim Destilliren, auch bei vermindertem Druck, zersetzt es sich. Wie die Analyse des in vacuo getrockneten Körpers ergab, ist derselbe fast vollkommen rein; mithin ist auch die Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther und Bromacetophenon quantitativ vor sich gegangen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$
C	67.83	67.75 pCt.
H	5.93	6.45 »



Behufs Darstellung dieser Säure aus ihrem Aether wird derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge zweiprocentiger, wässriger Kalilösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist, bis auf eine sehr geringe Menge eines krystallinisch erstarrenden Oeles, alles gelöst. Man filtrirt in stark verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit zuerst milchig trübt. In kurzer Zeit wird die ölig ausgeschiedene Säure krystallinisch. Man extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben erhält man eine, von einem eigenthümlich riechenden, gelben Oel durchtränkte Masse, welche aus kleinen zu Drusen vereinigten Krystallnadelchen besteht. Durch schnelles Waschen mit Aether befreit man die Substanz von anhängendem Oel. Sie ist in diesem Zustande rein weiss, doch hält sie sich nur kurze Zeit so, bald tritt wieder Gelbfärbung und der Geruch des schon erwähnten Oeles auf. Die freie Säure löst sich mit gelber Farbe in freiem Alkali, beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines Oeles. Aus einer kalten alkalischen Lösung wird die Säure durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unscharf bei $130\text{--}140^\circ$. Beim Erwärmen spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein Oel. In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit habe ich die neue Verbindung noch nicht in analysenreinem Zustand erhalten können. Durch Umkrystallisiren aus Aether auch in der Kälte lässt sich die Säure nicht reinigen, da nach zweimaligem Auflösen in Aether und Verdunsten desselben nur das schon mehrmals erwähnte Oel zurück-

blieb. Es lag der Gedanke nahe, dieses Oel, welches mit so grosser Leichtigkeit schon bei niedriger Temperatur sich aus der Säure bildet, möchte wohl das gesuchte Diketon sein, was auch der Fall war. Zum Zweck einer genauern Untersuchung des fraglichen Körpers stellte ich mir denselben auf folgende Weise in grösserer Menge dar. Acetophenonacetessigsäure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter starker Gasentwicklung tritt Lösung ein und in wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet. Das entwickelte Gas erzeugt in Barytwasser einen starken Niederschlag von BaCO_3 . Die gelb gefärbte Lösung wurde in vacuo von Alkohol befreit.

Das Acetophenonaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, in der Kälte nur wenig, in der Wärme etwas leichter in Wasser löslich. In Alkali ist es vollkommen unlöslich. Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Diketons einen Tropfen Alkali, so tritt Trübung ein und der Körper scheidet sich als Oel ab. Die Analysen ergaben, dass die neue Substanz von verschiedenen Darstellungen stets rein erhalten wird. Die Zerlegung der Acetophenonacetylessigsäure geht also vollkommen glatt vor sich.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$
	I.	II.	III.	
C	74.90	74.77	75.14	75.00 pCt.
H	6.73	7.18	6.76	6.82 »

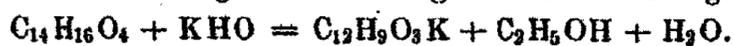
Das Acetophenonaceton wird durch längeres Kochen mit Wasser verändert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck tritt Wasserabspaltung ein und es geht ein Oel von stechendem Geruch in die Vorlage über. Ein Theil des Diketons wird dabei vollkommen zersetzt. Durch Anwendung der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaktion hoffte ich eine Diisonitroverbindung des Doppelketons zu erhalten und dadurch die Existenz zweier Carbonyle in der neuen Verbindung nachzuweisen, wie es z. B. beim Benzil von V. Meyer, Wittenberg und Goldschmidt¹⁾ ausgeführt wurde. Bis jetzt ist es mir nur gelungen, eine Monoisonitroverbindung zu erhalten.

Die Monoisonitroverbindung des Acetophenonacetons, $\text{CH}_3\text{CNOHCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CNOHC}_6\text{H}_5$, erhält man durch Vermischen berechneter Mengen von Hydroxylamin, Diketon und Na_2CO_3 in verdünnter alkoholischer Lösung. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung der neuen Substanz in kleinen Krystallen. Aus verdünntem Alkohol unkristallisiert, stellt der Körper glänzende, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $122\text{--}123^\circ$ dar, welche in Alkali und Säuren löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500, 1616.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.25	69.11 pCt.
H	6.94	6.80 »
N	7.31	7.32 »

Trägt man Acetophenonacetylessigsäureäthyläther in siedendes, alkoholisches Kali ein, kocht kurze Zeit und giesst dann die Masse in Wasser, so fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Säure in gelblichen Flocken, welche aus verdünntem Alkohol in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° krystallirt. Nach der Analyse besitzt die neue Säure die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:



	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$
C	71.06	71.28 pCt.
H	5.07	4.95 »

Mit der Fortführung dieser Arbeit, sowie mit dem Studium der Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumacetessigester bin ich beschäftigt.

Berlin. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

509. V. Merz und W. Weith: I. Ueber die erschöpfende Chlorirung einiger aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden aromatische Substanzen, welche allerdings keinen oder doch nur wenig Sauerstoff enthalten dürfen, in energischer Weise chlorirt, so entsteht, nach früheren Angaben, fast immer und als das Hauptprodukt Perchlorbenzol.

Eine Abweichung bot das Diphenyl. Hr. Ruoff¹⁾ fand nämlich dass dieser Körper unter den oben erwähnten Verhältnissen nicht in Perchlorbenzol, sondern in das nicht weiter veränderliche Perchlordiphenyl übergeht. Das Phenanthren dagegen, obschon, so viel zu übersehen, eine Diphenylverbindung, lieferte auffallender Weise kein Perchlordiphenyl, sondern ausschliesslich Perchlorbenzol — und hat später Hr. Zetter²⁾ ermittelt, dass sich ein Octochlorphenanthren noch darstellen lässt, dass aber eine weitere Chlorirung zur Zerreiſsung seines Kohlenstoffskeletts führt, wobei in der Hauptsache Perchlorbenzol entsteht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1491.

²⁾ Diese Berichte XI, 169.

Anderseits liessen noch nicht näher mitgetheilte Perchlorirungen einiger Diphenylderivate, wenigstens bei etlichen Versuchen, Perchlordiphenyl erhalten. Das Phenanthren schien hiernach eine Ausnahme zu bilden oder eventuell gar nicht diesen Verbindungen anzugehören. Doch haben spätere Untersuchungen, mit zum Theil abweichenden Resultaten, das Irrthümliche der eben angeführten Muthmassung gezeigt. Wie kaum anders anzunehmen ist, müssen in einigen Fällen entweder geringe Verunreinigungen des Untersuchungsmaterials oder geringe Abweichungen beim Perchloriren das Versuchsergebniss in erheblicher Weise beeinflusst haben.

Als sicher feststand, dass auch zweifellose Derivate des Diphenyls unter Umständen gar kein Perchlordiphenyl liefern, verschwand hiermit der eigentliche Hauptzweck der Untersuchung, das war, die gewöhnlichen Benzolderivate und eigentlichen Diphenylverbindungen in leichter Weise einfach durch erschöpfende Chlorirung zu unterscheiden, aber einige der gemachten Beobachtungen möchten doch der Mittheilung werth sein.

Die in Folgendem besprochenen, auf unsern Wunsch ausgeführten Versuche datiren durchweg um mehrere Jahre zurück; sie betreffen übrigens keineswegs nur allein Diphenylverbindungen, lassen zwar manche Erweiterung und Ergänzung wünschen, zu deren Vornahme aber kaum noch eine Gelegenheit sich finden dürfte, wesshalb sie nicht länger zurückgehalten werden sollen.

Zunächst einige Worte über das Verfahren bei den Perchlorirungen.

Als Chlorquelle diente das fünffache Chlorantimon. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonverbindung versetzt, hierauf, eventuell nach stattgehabter Reaction, im geschlossenen Glasrohr allmählich höher, schliesslich auf 360° und dann so lange erhitzt, bis gar kein Chlorwasserstoff mehr auftrat. Wirkte das Perchlorantimon zu heftig auf die organische Substanz ein, so wurde diese zunächst mit Chlorgas behandelt und dann erst mit dem Chlorantimon vermischt.

Am Schluss einer Perchlorirung ist übrigens das zersetzte Pentachlorantimon stets vorsichtshalber durch zugeführtes Chlor regenerirt und hierauf das Erhitzen auf hohe Temperatur erneuert und unterhalten worden, bis alle Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte.

Phenanthrenchinon.

Angewendet reines, aus käuflichem Phenanthrenchinon, unter intermediärer Bereitung der Verbindung mit Natriumhydrosulfit, dargestelltes Präparat. Schmelzpunkt 199° , wie normal.

Die Perchlorirung des Phenanthrenchinons ist wiederholt ausgeführt worden.

Wir lassen im Wesentlichen die Resultate des Hrn. Wójcik folgen.

Phenanthrenchinon und Pentachlorantimon reagiren nicht in der Kälte. Als unter Verschluss erhitzt wurde, trat Reaktion ein; sie war gegen 150—160° besonders heftig. Das Versuchsrohr enthielt nach dem Erhitzen bis auf 360° und bis zum Aufhören jeder Reaktion, ausser einer dunkelgelben Flüssigkeit, wohl ausgebildete Prismen bis Tafeln. Alles zersetzte Perchlorantimon wurde durch Chlorgas regenerirt, hierauf die Mischung neuerdings mehrstündig auf 360° erhitzt. Doch zeigte sich kaum noch Druck und war der Röhreninhalt nicht anders als vordem beschaffen.

Wie unter solchen Verhältnissen immer, wurde das Reaktionsprodukt durch anhaltendes Erwärmen mit concentrirter Salzsäure, hierauf mit Weinsäurelösung von allem Metall befreit, dann völlig ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Dasselbe bestand aus einer Mischung oben erwähnter Krystalle mit einem weissen, scheinbar amorphen Pulver.

Die Mischung wurde mit etwas Ligoïn ausgekocht und gewaschen, wobei aber nur wenig sich löste, dann der Rückstand aus viel warmem Benzol umkrystallisirt. Hierbei ergaben sich krystallinische Körner, welche bei 280° noch nicht schmolzen.

Ihre Analyse bestätigte, dass Perchlordiphenyl, $C_{12}Cl_{10}$, entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.72	28.85 pCt.
Chlor	70.96	71.15 »

Der eingeeengte Ligoïnauszug lieferte beim Erkalten weisse, lange Nadeln, die leicht sublimirten, bei 223—224° in Fluss geriethen und auch nach den übrigen Eigenschaften nur Perchlorbenzol sein konnten.

Ausbeute an Perchlordiphenyl sehr bedeutend, diejenige an Perchlorbenzol nur gering. Beispielsweise wurden auf 2.5 g Phenanthrenchinon erzielt 5.5 g Perchlordiphenyl, also mehr wie 90 pCt. der theoretischen Menge, und blos 0.1 g Perchlorbenzol.

Wie Hr. Wójcik erhielten auch die HHrn. Moe und L. Mayer aus dem Phenanthrenchinon in grosser Menge Perchlordiphenyl, aber kein Perchlorbenzol.

Das Perchlordiphenyl entstand übrigens bei sämtlichen Versuchen so reichlich aus dem Phenanthrenchinon, dass man es in Ermangelung von Diphenyl wird mit Vortheil aus jenem Körper darstellen können.

Ohne Zweifel muss überraschen, dass das Phenanthrenchinon bei seiner Perchlorirung in jedem Falle so gut wie nur Perchlordiphenyl und dagegen das nahestehende Phenanthren, abgesehen von Chlor-kohlenstoffen der Fettreihe, ausschliesslich Perchlorbenzol liefert.

Diphensäure.

Ganz ähnlich wie das Phenanthrenchinon wird nach Versuchen des Hrn. Wójcik durch überschüssiges Perchlorantimon (zwanzigfaches Gewicht) auch die Diphensäure zersetzt.

In der Kälte fand keine Reaktion statt, aber schon um 160° wurde sie beinahe vollständig. Doch ist höher bis auf 360° erhitzt und überhaupt nicht anders verfahren worden als mit dem Phenanthrenchinon.

Das Versuchsrohr enthielt zuletzt, umgeben von öligem Perchlorantimon, farblose, derbe Krystalle von überwiegend tafelförmigem Habitus und daneben einige feine Nüdelchen.

Die Reaktionsmasse wurde in bekannter Weise vom Antimon befreit. Sie bestand auch jetzt noch aus derben Krystallen und einigen weissen Nadeln, zu welchen etwas faserige, wollige Substanz hinzukam. Das Aussehen liess auf eine Mischung von Perchlordiphenyl und Perchlorbenzol schliessen.

Auch konnte durch Behandeln der Masse mit warmem Ligroin leicht Perchlorbenzol ausgezogen, hierauf durch Umkrystallisiren und Sublimation rein erhalten werden. Lange, feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt zu 224°, deren Kohlenstoffgehalt auf C_6Cl_6 stimmte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25.45	25.26 pCt.

Die derben, wenig löslichen Krystalle schmolzen noch nicht bei 280° und waren offenbar Perchlordiphenyl, was auch die Analyse bestätigte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.77	28.85 pCt.
Chlor	70.58	71.15 »

Ein zweiter, genau gleich ausgeführter Perchlorirungsversuch ergab wiederum Perchlordiphenyl und Perchlorbenzol; doch waren diesmal im Einschmelzrohr keine Nadeln zu bemerken. Alles Perchlorbenzol kam offenbar gelöst vor im Pentachlorantimon.

Die Perchlorbenzolmenge war übrigens nicht unerklecklich grösser als bei dem Phenanthrenchinon.

Diphenylenglycolsäure.

Obige Säure und Chlorgas reagiren nach Versuchen des Hrn. Moe noch nicht bei 100°. Durch Pentachlorantimon erfolgte nur Grün-

färbung, aber gegen 110–130° entstand reichlich Chlorwasserstoff, auch schlug die Farbe ins Blaue um.

Das Versuchsrohr enthielt nach durchgeführter Chlorirung eine schwarzbraune Masse mit eingebetteten Krystalltäfelchen. Bei dem üblichen Verfahren wurden krystallinische Körner erhalten, welche, nach allen Eigenschaften und auch dem Kohlenstoffgehalt, Perchlordiphenyl waren.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.80	28.85 pCt.

Spätere Versuche (Wójeik) mit stark überschüssigem Pentachlorantimon (1 Theil Diphenylenglycolsäure und 35 Theile Chlorantimon) verliefen zunächst wie oben angegeben. Doch enthielt das Versuchsrohr schliesslich ausser vieler dunkler Flüssigkeit nur wenige Nadeln. Das gewöhnliche weitere Verfahren lieferte unter diesen Verhältnissen reichlich Perchlorbenzol und nur wenig Perchlordiphenyl.

Diphenylenessigsäure.

Angewandt reine Säure vom Schmelzpunkt 221°.

Die Perchlorirung hat Hr. L. Mayer ausgeführt.

Diphenylenessigsäure und Pentachlorantimon wechselwirken schon in der Kälte unter mässiger Chlorwasserstoffentwicklung. Gleichzeitig erfolgt Grünfärbung. Sehr heftig ist die Reaktion gegen 120°. Massenhafte Bildung von Chlorwasserstoff. Erst oberhalb 200° mischte sich dem Chlorwasserstoff auch Kohlendioxyd ein, wie die reichliche Fällung in Barytwasser zeigte.

Das Versuchsrohr enthielt, als nach langem Erhitzen auf 360° kein Gas mehr auftrat, eine grünliche Flüssigkeit und zahlreiche kleine, körnige Krystalle. Antimon wie üblich entfernt. Der organische Rückstand wurde mit etwas Sand vermischt, dann im Glasrohr, unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd, erhitzt. Dicht an der erhitzten Stelle flog dunkles Oel an, das bald zu einer glasigen Masse erstarrte. Sie löste sich in Benzol erheblich leichter auf als Perchlordiphenyl. Die Lösung hinterliess körnige Bildungen, aber auch einige Nadeln.

Um, wenn möglich, einen einheitlichen Körper zu erhalten, wurde obige Mischung mit überschüssigem Perchlorantimon an die fünfzig Stunden möglichst hoch erhitzt — aber ohne den gehofften Erfolg. Evident fand eine Reaktion nicht statt. Der Röhreninhalt wurde wie nach der ersten Chlorirung verarbeitet. Dabei ergaben sich kleine, leichte, hellgelbe, in Benzol noch immer reichlich lösliche, überdies von Nadelchen nicht ganz freie Körner. Genügende Trennung der verschiedenen Krystalle ist nicht gelungen.

Die Analyse des Präparats lieferte folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₂ Cl ₁₀	C ₁₃ Cl ₁₀
Kohlenstoff	29.17	28.85	30.53 pCt.
Chlor	70.49	71.15	69.47 »

Wie nicht zu verkennen, war das wohl sicher intermediär entstandene Fluoren, bezw. Chlorfluoren, trotz der langen Operationsdauer bei hoher Temperatur, doch nur unvollständig zersetzt worden.

Aehnliche Resultate hat übrigens mit dem Fluoren selbst auch Hr. Moe erhalten. Die energische Chlorirung ergab schliesslich eine gleichfalls körnig krystallisirende Substanz, welche in den Löslichkeitsverhältnissen allerdings eher an das Perchlordiphenyl erinnerte, aber im Chlorgehalt nahezu auf Perchlorfluoren stimmte.

Chlor gefunden 69.30, berechnet s. o.

Benzidin.

Versuche des Hrn. Wójcik.

Das Benzidin wurde mit seinem vierzigfachen Gewicht an Perchlorantimon zersetzt.

Dunkelfärbung, aber keine Chlorwasserstoffentwicklung. Beim Erwärmen Reaktion, besonders heftig gegen 160°. Wie auch sonst, wurde auf 360° und bis zum Aufhören aller Reaktion erhitzt. Gesamtdauer des Erhitzens circa 110 Stunden. Röhreninhalt: dunkle Masse, ohne sicher wahrnehmbare krystallinische Theile.

Das vom Chlorantimon befreite Reaktionsprodukt — ein gelbes, fast wie Schwefelcadmium aussehendes Pulver — war nicht frei von Stickstoff, wurde daher mit überschüssigem Perchlorantimon zum zweiten Male, und, als jetzt noch Stickstoff sich nachweisen liess, zum dritten Male hoch und anhaltend erhitzt.

Das Versuchsrohr enthielt nunmehr, obschon in blos geringer Menge, ein nur wenig bewegliches, schwarzes Oel und darüber stehend ein leichter bewegliches, dunkelbraunes Liquidum, welches sich unschwer abgiessen liess. Erstere Flüssigkeit gab bei der üblichen Verarbeitung eine grünlichgelbe, ziemlich dichte Substanz, letztere dagegen ein hellgelbes, amorphes Pulver. Stickstoff war nicht mehr nachzuweisen.

Die Präparate wurden, jedes für sich, mit Sand vermischt, dann im Glasrohr unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt, wobei übereinstimmend nahe an der erhitzten Stelle eine compacte, amorphe, gelbe Substanz und breite, fast weisse Nadeln, weiter weg lange, feine Nadelchen sich absetzten. Letztere waren nach Schmelzpunkt und sammtlichen Eigenschaften zweifellos Perchlorbenzol. Die compacte Substanz begann oberhalb 200° zu sintern, war jedoch auch bei 280° noch nicht vollständig geschmolzen. Ihre Verarbeitung bot Schwierig-

keiten. Dagegen wurden beim Umkrystallisiren der wenig flüchtigen Krystalle kleine, farblose Täfelchen erhalten, welche bei 280° noch nicht in Fluss geriethen und auch nach dem Chlorgehalt offenbar Perchlordiphenyl waren.

Kohlenstoff gefunden 70.77 pCt., berechnet s. a. a. O.

Noch sei erwähnt, dass der leichter flüssige Theil des Röhreninhalts völlig überwiegend Perchlorbenzol, dagegen der zähflüssige Theil eher mehr Perchlordiphenyl lieferte. Im Ganzen war weit mehr Perchlorbenzol als Perchlordiphenyl entstanden.

Carbazol.

Das Carbazol ist schon von Hrn. Knecht¹⁾ einer energischen Chlorirung unterworfen worden. Diese ergab, neben kohligter Substanz, Perchlorbenzol.

Hr. Wójcik hat zum Theil ähnliche Resultate erhalten.

Durchaus reines Carbazol (Schmelzpunkt 239°) wurde mit sehr stark überschüssigem Perchlorantimon (vierzigfaches Gewicht) vermischt. Dunkelfärbung, doch keine erhebliche Reaction. Die Mischung wurde nach und nach höher, bis 360° erhitzt, hierauf das zersetzte Perchlorantimon regenerirt und nun nochmals hoch erhitzt. Aehnlich wie bei der Perchlorirung des Benzidins enthielt das Versuchsrohr schliesslich auch hier eine wenig bewegliche, schwarze, untere und eine mehr bewegliche, auch hellere, obere Flüssigkeit. Eigentlich verkohlte Substanz kam nicht vor. Aus den verschiedenen Flüssigkeiten hinterblieben, nach Wegschaffung des Perchlorantimons, pulverige Rückstände. Sie wurden, wie beim Benzidin beschrieben, sublimirt. Der Rückstand des helleren Oels lieferte ohne Weiteres weisse Perchlorbenzoldadeln (Schmelzpunkt 223°), derjenige des dunkleren Oels überdies einen röthlichen, compacten Absatz — allerdings nicht jedesmal und immer in nur sehr geringer Menge. Der Absatz ging durch viel kochendes Ligroïn in Lösung, wurde beim Erkalten als Pulver bis körnige Bildung ausgeschieden, aber nach wiederholter Aufnahme in Ligroïn kleintafelförmig krystallisirt erhalten. Die Kryställchen waren stickstofffrei und, allen Eigenschaften zufolge, offenbar Perchlordiphenyl. Ausbeute jedoch unbedeutend und zur Analyse nicht genügend.

Auffallender Weise ergab früher eine von Herrn Zetter ausgeführte Perchlorirung des Carbazols nur Perchlordiphenyl.

Das angewandte Carbazol schmolz bei 235° und war hiernach nicht völlig rein. Perchlorantimon wirkte darauf schon in der Kälte lebhaft ein. Das Versuchsrohr enthielt nach durchgeführter Perchlorirung eine dunkle, krystallinische Masse, bei deren Verarbeitung,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 30.

unter Beseitigung des Chlorantimons, Sublimation u. s. w. kein Perchlorbenzol, sondern ausschliesslich Perchlordiphenyl erhalten wurde.

Gefunden 71.34 pCt. Chlor, berechnet 71.15 pCt.

Das Carbazol wird, soweit mehrfache Erfahrungen zeigen, für gewöhnlich zersetzt, unter vollständig überwiegender Bildung von Perchlorbenzol, aber unter andern, noch nicht genau ermittelten Umständen kann ausschliesslich Perchlordiphenyl entstehen.

Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan.

Auf beide Kohlenwasserstoffe wirkt das Pentachlorantimon, nach Versuchen des Hrn. Mayer, schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein und färbt sich die Triphenylmethan enthaltende Mischung purpurroth, die andere Mischung eher purpurviolett. Besonders heftig und zwar beiderorts war die Reaktion um 150—200°, auch sprang dann die Farbe der Reaktionsprodukte in's Grüne um. Die Versuchsröhren enthielten, nach durchgeführter Chlorirung, in gleicher Weise, ausser einer ziemlich hellen, öligen Flüssigkeit, viele lange, weisse Nadeln.

Als die verschiedenen Reaktionsmassen mit Wasser erwärmt wurden, gingen geringe Mengen eines farblosen, leicht flüchtigen Oels über, welches, zusammen mit Anilin und alkoholischer Lauge, sehr ausgesprochen die Pseudocyanürreaktion lieferte und wohl sicher Perchlormethan war.

Ausser diesem Chlorkohlenstoff konnte wie im einen so im andern Fall nur Perchlorbenzol nachgewiesen werden.

Das Diphenylenphenylmethan verhält sich also bei energischer Chlorirung ganz analog wie das Phenanthren.

Um vieles besser als das Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan widersteht einer energischen Chlorirung das besonders dem ersteren nahe stehende

Rosanilin.

Das Rosanilin wurde als Salzsäureverbindung mit überschüssigem Perchlorantimon vermischt. Reaktion in der Kälte gering, schon beim gelinden Erwärmen äusserst stürmisch. Schliesslich wurde bis 350° und bis zum Aufhören aller Gasentwicklung erhitzt. Das Versuchsröhr enthielt, ausser öliger Flüssigkeit, eine schwarzbraune Masse, welche von etlichen hellen Nadeln durchsetzt war. Wie eine besondere Probe zeigte (Carbylaminreaktion), war Perchlormethan entstanden. Die vom Chlorantimon befreite Reaktionsmasse wurde einem Sublimationsversuche unterworfen, wobei weisse, lange Nadeln anfliegen, welche den Schmelzpunkt 222° und sonst alle charakteristischen Eigenschaften des Perchlorbenzols hatten. Ausbeute nur gering. Die grosse Hauptmenge des gechlorten Körpers blieb zurück als eine wenig

erquickliche, stickstoffhaltige Masse, aus der durch Lösungsmittel kein krystallinischer Körper zu erhalten war. Uebrigens hatte irgend welche Verkohlung, wie schon die nahezu vollständige Löslichkeit im Benzol bewies, nicht stattgefunden.

Das Chlorirungsprodukt wurde unter solchen Umständen mit einer frischen Partie Perchlorantimon nochmals anhaltend und hoch erhitzt; wiederum entstand etwas Perchlormethan und Perchlorbenzol, doch die Hauptmasse blieb stickstoffhaltig. Auch durch mitangewandtes Chloraluminium liess sich das Ergebniss nicht ändern bzw. der Stickstoff nicht vollständig verdrängen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass Spaltungsversuche am Violanilin (aus Nitrobenzol und Salzsäure-Anilin mit etwas Eisen), obschon überschüssiges Perchlorantimon zu dem Chloraluminium genommen, auch hoch und anhaltend erhitzt worden war, nicht zum Ziel führten. Wohl entstand etwas Perchlorbenzol, aber die Hauptmasse enthielt noch immer Stickstoff.

Dibenzyl.

Versuche des Hrn. Moe.

Dibenzyl und Perchlorantimon sind wegen lebhafter Reaktion nur langsam und bei niedriger Temperatur zu vermischen.

Perchlorirung wie üblich durchgeführt.

Das Versuchsrohr enthielt, ausser öligem Chlorantimon, lange, dünne, weisse Nadeln. Beim Erhitzen der Masse mit Wasser ging eine weisse, krystallinische, kampherartig riechende Substanz rasch über. Hiernach, sowie gemäss dem Schmelzpunkt von 182° , war Perchloräthan entstanden.

Im Rückstand fand sich Perchlorbenzol. Nadelig sublimirende Verbindung; Schmelzpunkt 223° und auf Perchlorbenzol stimmender Chlorgehalt.

Gefunden 74.81, berechnet 74.74 pCt. Chlor.

Das Dibenzyl war also, wie erwartet, zersetzt worden in Perchlorbenzol und Perchloräthan.

Anders verhält sich, ebenfalls nach einem Versuche des Herrn Moe, das isomere (aus festem Bromtoluol mit Natrium dargestellte)

Ditolyl.

Wegen sonst zu heftiger Reaktion muss das Ditolyl langsam zu stark gekühltem Pentachlorantimon gefügt werden. Auch so erfolgte reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, gleichzeitig Blaufärbung, welche über Nacht einem Purpurviolett wich. Hierauf wurde erhitzt. Um 110° sprang die Färbung in's Grüne um; schon unter 200° war die Perchlorirung so gut wie vollendet. Doch ist die Temperatur schliesslich, der Sicherheit halber, bis über 300° erhöht worden.

Im Versuchsrohr fand sich eine schmutziggrüne, breiartige Masse. Nadeln waren nicht zu erkennen.

Die Masse enthält vermuthlich Perchlormethan, und in der That bewies die beim üblichen Verfahren leicht erhältliche intensive Pseudocyanürreaktion dessen Gegenwart.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde, nach Beseitigung des Antimons, unter Luftausschluss im Glasrohre erhitzt. Unweit der erhitzten Stelle trat ein gelbes Oel auf, das bald zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrte. Diese löste sich in heissem Benzol und schoss daraus beim Erkalten an in feinen, nahezu weissen Krystallkörnchen. Sie schmolzen noch nicht bei 280° und bestätigte auch eine Kohlenstoffbestimmung, dass Perchlordiphenyl entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.74	28.85 pCt.

Das Ditolyl zerfällt also durch energische Chlorirung in Perchlormethan und Perchlordiphenyl.

Pyren.

Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich bekanntlich als ein Diphenyl auffassen, in dessen Molekül an die Stelle von vier Atomen Wasserstoff zwei Gruppen C_2H_2 getreten sind: $C_{12}H_6(C_2H_2)_2$.

Unter solchen Umständen erschien als möglich, dass bei einer energischen Chlorirung des Pyrens unter andern auch Perchlordiphenyl entstehen würde.

Die betreffenden Versuche sind namentlich von Hrn. Wójcik, einige auch von Hrn. L. Mayer ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente ein käufliches, übrigens schon nahezu reines Pyren. Dasselbe wurde, behufs weiterer Reinigung, mehrfach aus Ligroin umkrystallisirt und bildete dann schöne, grosse, indessen noch etwas gelbliche Tafeln, welche bei $147-148^{\circ}$ schmolzen.

Pyren und Pentachlorantimon reagiren auch bei niedriger Temperatur so heftig, dass leicht Verkohlung eintritt. Daher ist der Kohlenwasserstoff auf dem Boden eines geräumigen Kolbens ausgebreitet und mit Chlorgas behandelt worden — zunächst in der Kälte, später unter Erwärmen, schliesslich auf 250° . Derart ging die Chlorirung ruhig vor sich. Das Produkt der Reaktion — eine schmutzig grüne, amorphe Masse — wurde gepulvert, scharf getrocknet, dann mit dem 25fachen Gewicht Perchlorantimon 10 Stunden auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. In den Versuchsrohren fanden sich unter anderem kleine, ungleichseitige, viereckige Täfelchen, sowie einige wenige feine Nadelchen, welche aber beim Entweichen des Chlorwasserstoffs wieder verschwanden. Als die Temperatur über 140° erhöht wurde, trat nur

noch geringer Druck auf; übrigens ist schliesslich auf 360° und so lange erhitzt worden, bis jede Reaktion aufgehört hatte.

Die Röhren enthielten nun, abgesehen von öligem Flüssigkeit, tafelförmige Kryställchen; Nadelchen wie früher waren nicht zu erblicken.

Bemerkenswerth ist die Farbenwandlung, welche das ölige Liquidum, also in der Hauptsache eine Lösung von organischer Substanz in Perchlorantimon, während der Chlorirung durchmacht. Das Perchlorantimon färbte sich schon in der Kälte carminroth, dann beim Erhitzen nach einander rothviolett, violett, blauviolett und endlich tiefblau. Auffallender Weise sprang die dunkelblaue Farbe beim Oeffnen der Röhre ins Dunkelgrüne um.

Beiläufig wurde eine Probe des flüssigen Röhreninhalts mit Wasser erhitzt — und gingen auch einige Oeltröpfchen über, welche sich bei der Pseudocyanürprobe als Perchlormethan erwiesen.

Das von den Antimonverbindungen befreite Reaktionsprodukt bildete eine zusammengebackene Masse mit krystallinischem Bruch. Um hinsichtlich der vollständigen Chlorirung sicher zu sein, ist diese Masse abermals mit Perchlorantimon eingeschmolzen, auf 360° und darüber erhitzt worden, ohne dass jedoch ein Druck sich zeigte.

Die Versuchsröhren enthielten wenig feste Substanz, fast nur eine schmutziggroüne Flüssigkeit, also eine Lösung in Perchlorantimon. Das Antimon wurde beseitigt und dabei ein scheinbar amorpher, gelbbrauner Körper erhalten, welcher sich in siedendem Benzol ziemlich reichlich löste. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten schwach gelblich gefärbte, schmale Blätter. Sie wurden schliesslich in kochendem Ligroin gelöst, schossen aber daraus nicht wieder als solche, sondern in Form von weissen, viereckigen Täfelchen an. Schmelzpunkt oberhalb 300° gelegen.

Bei einem andern Versuch wurde das Pyren wie früher chlorirt, beziehungsweise mit Perchlorantimon bis 360° erhitzt, dann aber die organische Chlorverbindung nicht isolirt, sondern nur das Perchlorantimon regenerirt und das Erhitzen auf hohe Temperatur wiederholt.

Die so erhaltene Reaktionsmasse ist wie beim ersten Versuch verarbeitet worden; sie lieferte auch den gleichen Körper.

Die Analyse dieser Präparate führte zur Formel: $C_{14}Cl_{10}$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	31.79	32.29	32.12 pCt.
Chlor	67.68	67.46	67.88 »

Anlässlich einiger weiterer Versuche zeigte sich, dass der Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ ein anderer Chlorkohlenstoff vorangeht.

Dieser neue Körper, offenbar das Produkt einer weniger energischen Chlorirung, scheint besonders dann erhalten zu werden, wenn

man Pyren und überschüssiges Perchlorantimon zwar bis zum Aufhören jeder Reaktion auf 360° erhitzt, aber nun die Antimonverbindung nicht regenerirt, beziehungsweise das Erhitzen nicht wiederholt. Wird alles Antimon entfernt und das rückständige zusammengebackene Chlorirungsprodukt mit Benzol ausgekocht, so bleiben ungleichseitige viereckige Täfelchen von bräunlicher Farbe ungelöst, während aus der concentrirten Benzollösung beim Erkalten schmale, gleichfalls etwas bräunlich gefärbte Blättchen anschliessen. Diese Blättchen wurden beim Abwaschen mit Benzol nahezu weiss; sie krystallisirten aus heissem Ligroin in viereckigen, heinahe farblosen Täfelchen, welche alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ besaßen.

Der von Benzol nicht aufgenommene Körper löste sich reichlich in siedendem Nitrobenzol. Aus dieser Lösung krystallisirten beim langsamen Erkalten gelbliche, etwas in die Länge gezogene Blättchen bis Flitter, während beim raschen Erkalten auffallender Weise viereckige, relativ grosse Täfelchen anschossen. Hartnäckig den Krystallen anhängende Nitrobenzolsuren wurden durch Auskochen mit Alkohol und Waschen mit Aether entfernt.

Die Analyse der Täfelchen führte zur Formel $C_{15}Cl_{10}$ (Détails der Analyse später).

Ausnahmsweise wurde bei einer Chlorirung des Pyrens, übrigens scheinbar unter Verhältnissen wie beim letzten Versuche, eine Masse erhalten, welche (wie nach Beseitigung des Chlorantimons leicht zu erkennen) aus braunen, ungleichseitigen Täfelchen und ziemlich vielen blauschwarzen Krystallflittern bestand. Die verschiedenen Krystalle liessen sich weder durch Lösungsmittel noch auch durch Auslesen genügend trennen; dagegen konnten die Krystallflitter durch Pentachlorantimon beseitigt, d. h. umgewandelt werden.

Beim mehrstündigen Erhitzen der Mischung auf 220° erfuhren sie so gut wie keine Veränderung, auch gegen 280° nahm ihre Menge nur langsam ab, aber nach sechstündigem Erhitzen auf 360° waren sie vollständig verschwunden und schienen jetzt nur noch gleichartige Krystalle vorzuliegen. Diese Krystalle sind übrigens mit frischem Pentachlorid neue 10 Stunden auf 340—360° erhitzt worden. Kein Druck. Das wie sonst gehaltene weitere Verfahren lieferte eine zusammengebackene, hellgelbe Krystallmasse, die sich in kochendem Benzol nur theilweise löste. Aus der eingeengten Benzollösung schossen schmale, weisse Blättchen an, welche nach der charakteristischen Krystallisation aus Ligroin und den andern Eigenschaften der Chlorkohlenstoff $C_{14}Cl_{10}$ sein mussten, was die Analyse bestätigte.

Kohlenstoff gef.: 31.74 pCt., Chlor 67.58 pCt. ber. s. a. a. O.

Die vom kochenden Benzol zurückgelassene und zwar gelbliche, blätterig krystallinische Substanz löste sich in kochendem Nitrobenzol;

sie krystallisierte daraus, je nach Umständen, in Blättchen oder Täfelchen. Offenbar war der gleiche, nur wenig lösliche Körper, wie schon bei früheren Versuchen entstanden.

Die Untersuchung der verschiedenen Präparate spricht für die Formel $C_{15}Cl_{10}$.

		Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	33.61	33.25	33.44	33.64 pCt.
Chlor	66.25	—	—	66.36 »

Auffallender Weise wurde der Chlorkohlenstoff $C_{15}Cl_{10}$, nach seiner Krystallisation aus Nitrobenzol, auch von kochendem Benzol ziemlich reichlich gelöst, aber noch immer nur sehr wenig von Weingeist und Aether. Zusammensetzung unverändert. Schmelzpunkt oberhalb 300° . Bei Luftausschluss konnte dieser Chlorkohlenstoff fast ohne kohligen Rückstand verflüchtigt werden.

Die hier mitgetheilten Versuche zeigen, dass bei der Perchlorirung des Pyrens ausser Perchlormethan noch andere zwei Chlorkohlenstoffe, die Verbindungen: $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$, entstehen. Dagegen war Perchlordiphenyl oder Perchlorbenzol nicht aufzufinden.

Chrysen.

Versuche des Hrn. Ruoff.

Die Spaltung des Chrysens durch Chlor erfolgt relativ leicht.

Das Chrysen wurde im Oelbade zunächst für sich, später in Gegenwart von Pentachlorantimon, jeweilen unter langsamer Temperaturerhöhung, mit Chlorgas behandelt. In beiden Fällen entwich reichlich Chlorwasserstoff. Die grün gewordene Reaktionsmasse ist sammt überschüssigem Perchlorantimon schliesslich auf 350° und bis zum Aufhören aller Reaktion erhitzt worden. Im Versuchsrohr fanden sich feine Nadeln vom Habitus des Perchlorbenzols.

Als das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgeköcht wurde, destillirten rasch und reichlich Perchlormethan (Carbylaminprobe) und Perchloräthan (Campfergeruch; Schmp. 180°).

Der Rückstand lieferte bei der üblichen Verarbeitung viel Perchlorbenzol. Schmp. 224° ; Sdp. 309° . (Barometerstand 722 mm, Thermometer bis 130° im Dampf).

Hiernach wird das Chrysen bei energischer Chlorirung zersetzt, unter Bildung von Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol.

Diphenyl.

Versuche des Hrn. Wójcik.

Im Hinblick auf die Erfahrungen bei der Perchlorirung von Abkömmlingen des Diphenyls hatte es Interesse zu ermitteln, ob nicht unter geeigneten Umständen das Diphenyl selbst würde Perchlorbenzol liefern können.

Diphenyl wurde mit dem vierzigfachen Gewicht Perchlorantimon vermischt und, nach stattgefundener Reaktion, ohne Weiteres auf 360° erhitzt, dann der massenhaft gebildete Chlorwasserstoff entweichen gelassen, das zersetzte Perchlorid regeneriert und das hochgradige Erhitzen wiederholt.

Im Versuchsrohr fand sich eine feste, dunkle, scheinbar amorphe Masse und ein dunkelgrünes Oel. Das von allem Antimon befreite Reaktionsprodukt, eine rötlichgraue, lockere Substanz, war selbst aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht oder doch kaum zu krystallisieren. Daher ist es mit etwas Sand vermischt, in ein Glasrohr gebracht und unter Durchleiten von Kohlendioxyd destilliert worden. Dicht an der erhitzten Stelle sammelte sich, ausser etlichen breitnadeligen Bildungen, eine hellbraune, harzartig aussehende Masse an; erheblich weiter weg erschienen ganz wenige feine Nadelchen. Die relativ leicht flüchtigen Nadelchen schmolzen bei 221° und waren wohl Perchlorbenzol, wogegen bei Verarbeitung des schwer flüchtigen Destillats nur Perchlordiphenyl erhalten wurde.

Bei einer andern Perchlorirung, abermals mit der vierzigfachen Menge Perchlorantimon, wurde nach einander auf 140°, 200°, 250° und endlich auf 360° erhitzt, jeweilen bis zum Aufhören allen Drucks. Dieser war von 250° an nur sehr gering. Hierauf ist die Reaktionsmasse mit Chlor behandelt und das Erhitzen wiederholt worden. Druck so gut wie Null. Beschaffenheit der Reaktionsmasse ungefähr wie beim ersten Versuch. Die Verarbeitung derselben, unter Destillation im Glasrohr, ergab Perchlordiphenyl, auch Perchlorbenzol, aber kaum so viel als für eine Schmelzpunktsbestimmung (Schmp. 223°) ausreichte.

Als Diphenyl zuerst im Chlorstrom bis 200°, hierauf zusammen mit überschüssigem Perchlorantimon zuletzt auf 360° erhitzt wurde, fanden sich im Versuchsrohr, ausser gelblichem Oel, so gut wie farblose, grosse Tafeln bis Prismen. Die Krystalle waren Perchlordiphenyl, das Oel enthielt Perchlorbenzol, jedoch nur Spuren. (Chlorantimon entfernt; Rückstand mit Petroläther behandelt. Dieser hinterliess eine Substanz, aus der beim Erwärmen etliche Nadelchen sublimierten (Schmp. 223°).

Die Perchlorirung des Diphenyls ergab also, wie auch verfahren wurde, nur äusserst wenig Perchlorbenzol — scheinbar relativ am meisten beim raschen Erhitzen mit überschüssigem Perchlorantimon unmittelbar auf hohe Temperatur. Doch war der Betrag gleichfalls hier ungemein klein.

Auch kommt bei so minimalen Mengen die Frage in Betracht, ob sie eigentlich normal entstanden sind oder aber vielleicht eine anderweitige Reaktion, etwa durch nicht ganz auszuschliessende Feuchtigkeit, mitgespielt hat.

Ueberraschen muss bei der Darstellung des Perchlordiphenyls, in wie hohem Grade die physikalische Beschaffenheit des rohen Reaktionsprodukts, je nach der Art und Weise zu chloriren, eine ganz andere werden kann.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Aluminium und Magnesium (nach Versuchen des Hrn. Ruoff) selbst auf kochendes Perchlordiphenyl nicht zersetzend einwirken. Dagegen bewirkte Natrium, in Gegenwart von Benzol, zwar bei 200° noch keine, aber bei 250—300° eine durchgreifende unter Kochsalz- und Kohlebildung verlaufende Reaktion.

Von Interesse war zu ermitteln, ob das

Triphenylbenzol

sich, ähnlich wie das Diphenyl, in den entsprechenden Chlorkohlenstoff verwandeln lasse oder aber nicht.

Die bezüglichen Versuche sind von Hrn. Moe, einige auch von Hrn. Wójcik ausgeführt worden und stimmen ihre Resultate vollkommen überein.

Benutzt wurde ein käufliches Triphenylbenzol, welches bei 166° statt 169—170° schmolz und hiernach wohl ziemlich rein war. Doch ergaben die Perchlorierungsversuche als nothwendig, nur völlig reine Substanz anzuwenden. Derartige Substanz liess sich durch Umkrystallisiren des käuflichen Präparates aus Benzol leicht erhalten.

Das nach und nach zu kalt gehaltenem Perchlorantimon gefügte Triphenylbenzol reagierte mit diesem unter Braunfärbung der Mischung und nur mässiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Chlorirung wurde durch allmälige Temperatursteigerung, schliesslich auf 360°, möglichst vollständig gemacht, hierauf das Chlorantimon, nach üblichem Verfahren entfernt, durch neue Perchlorverbindung ersetzt und das Erhitzen wiederholt.

Andere Versuche haben indessen gezeigt, dass man von einer förmlichen Erneuerung des Perchlorantimons absehen kann. Die Reaktionsmasse wird im Versuchsrohr mit überschüssigem, trockenem Chlorgas behandelt und dann wieder auf hohe Temperatur erhitzt.

Wie das Verfahren nun auch war, schliesslich enthielten die Versuchsröhren stets eine dunkle feste Masse, daneben braunes Oel, und wurde, nach Beseitigung des Chlorantimons, eine pulverige, hellbraune Substanz erhalten. Diese Substanz konnte, am besten wenn sie mit etwas Sand vermengt war, durch Destillation in einem Glasrohr, und zwar im Kohlendioxyd- oder Chlorstrom, gereinigt werden. Dicht an der erhitzten Stelle sammelte sich ein dickes, gelbes Oel, welches rasch erstarrte. Doch wiederholt war kaum zu verhindern, dass nicht eine braunschwarze, schmierige Substanz sich von der erhitzten Masse aus bis zum Destillate verbreitete und dieses verunreinigte.

Um Vieles sicherer erhält man ein brauchbares Destillat, wenn das rohe oder eventuell schon einmal verflüchtigte Perchlorprodukt in eine Kugelhöhre gebracht und hier, natürlich unter Luftausschluss, in der leicht gefundenen passenden Weise erhitzt wird. Die Röhre selbst soll auf der Seite für das Destillat und zwar am Uebergang in die Kugel auf schwach deren Höhe hinauf, dann aber niederwärts gebogen sein. Auch kommt es darauf an, in nicht zu grossen Kugeln zu operiren, damit der nur sehr schwer sich erhebende Dampf des geschlorten Körpers leicht abziehen kann und Kohlebildung, soweit überhaupt möglich, unterbleibt.

Das Destillat bestand aus einer wenig gefärbten, kompakten Masse und unmittelbar dabei fanden sich weisse, nadelige Bildungen. Dasselbe löste sich nur wenig in Alkohol, Aether und Benzol, aber reichlich in siedendem Nitrobenzol, aus dem beim Erkalten noch schwach gelbliche Nadeln anschossen, welche beim Kochen mit etwas Alkohol, dann Waschen mit Alkohol und Aether nahezu farblos wurden. Doch hängt den Krystallen sehr hartnäckig etwas Nitrobenzol an, von dem sie sich jedoch durch Umschmelzen befreien liessen.

Ihre Analyse ergab auf ein Perchlortriphenylbenzol, $C_{24}Cl_{18}$, stimmende Werthe.

		Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	30.38	30.85	31.29	31.07 pCt.
Chlor	69.30	68.81	—	68.93 »

Der wichtigsten Eigenschaften des Perchlortriphenylbenzols ist schon in Vorhergehendem gedacht worden.

Durch concentrirte Salpetersäure wurde der Chlorkohlenstoff auch bei 300 — 350° nur schwierig angegriffen. Dagegen erfuhr er bei dieser Temperatur durch metallisches Natrium, in Gegenwart von Benzol, eine durchgreifende Zersetzung, bei der Kochsalz und Kohle entstanden. Der Chlorgehalt des perchlorirten Triphenylbenzols kann auf Grund dieses Verhaltens ermittelt werden. Doch erwies sich als vortheilhaft, beziehungsweise als weniger umständlich, das Chlor nach dem Verfahren von E. Kopp ¹⁾ zu bestimmen.

Im Anhang zum Perchlortriphenylbenzol sei noch einiger, allerdings nicht zum völligen Abschluss gelangter Versuche über das perchlorirte

Diphenylbenzol

gedacht.

Das Diphenylbenzol ist, nach den Angaben von Abeljanz ²⁾, durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Benzol dargestellt worden.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 769.

²⁾ Diese Berichte IX, 11.

Bei der Perchlorirung wurde im Ganzen verfahren wie bei demjenigen des Triphenylbenzols, aber zum Reaktionsgemisch auch Chloraluminium gesetzt.

Nach durchgeführter Chlorirung und Beseitigung der Chlormetalle hinterblieb ein hellbraunes Pulver, welches, im Glasrohr bei Luftausschluss erhitzt, ein dicköliges, bald krystallinisch erstarrendes Destillat lieferte.

Aehnlich wie das Perchlortriphenylbenzol war obige Substanz sehr schwer flüchtig, nur wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas löslicher in Benzol, aber leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Sie schied sich daraus in schwach gelblichen Krystallkörnchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, dann Abwaschen mit Aether und endlich Umschmelzen gereinigt wurden.

Der Kohlenstoffgehalt der Verbindung entsprach demjenigen eines Perchlordiphenylbenzols.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	30.37	30.39 pCt.

Das Chlor, nach Carius zu bestimmen, ist misslungen — und scheint das perchlorirte Diphenylbenzol der rauchenden Salpetersäure noch mehr zu widerstehen als sogar das Perchlortriphenylbenzol.

Substanzmangel verhinderte die Anwendung einer anderen analytischen Methode.

Zum Schluss noch Versuche, über die Einwirkung von Chlor auf ein Paar aromatische Nitrile, zunächst auf das

Benzonitril.

Versuche des Hrn. Moe und des Hrn. L. Mayer.

Benzonitril und Perchlorantimon vereinigen sich unter Erwärmung zu einem gelben krystallinischen Körper, ohne dass indessen Chlorwasserstoff auftritt. Auch bei 100—120° erfolgte keine Reaktion, aber sie war sehr lebhaft gegen 150—160° und entwich beim Oeffnen des Versuchsrohrs in Strömen Chlorwasserstoff. Allmählich wurde höher bis 360° erhitzt, hierauf das zersetzte Perchlorantimon regenerirt, das Erhitzen auf hohe Temperatur wiederholt und so lange unterhalten, als noch eine Spur von Chlorwasserstoff auftrat.

Das Versuchsrohr enthielt alsdann, ausser Chlorantimon, in grosser Menge farblose, zu Büscheln gestellte Nadeln.

Wie sonst immer, wurde das Antimon beseitigt und der krystallinische Rückstand sublimirt. Die Sublimation, welche sehr leicht vor sich gieng, lieferte feine, weisse Nadeln, die zu farrenkrautähnlichen Bildungen vereinigt waren; sie schmolzen durchaus constant und enthielten, wie die Berlinerblauprobe zeigte, reichlich Stickstoff.

Ihre Analyse bewies, dass das Perchlorbenzonnitril (Perchlorcyanbenzol), $C_6Cl_5 \cdot CN$, erhalten worden war:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	30.12	30.45	—	30.49 pCt.
Chlor	64.17	64.63	64.25	64.43 »
Stickstoff	5.54	—	—	5.08 »

Das Perchlorbenzonnitril löst sich nur wenig in kaltem Weingeist und Aether, dagegen reichlich in kochendem Weingeist und krystallisiert daraus in zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln. Durch Schwefelkohlenstoff und namentlich Chloroform wird es leicht gelöst. Der Schmelzpunkt wurde mehrmals bei 207—208° gefunden, aber völlig reine Substanz schmilzt doch etwas höher, bei 210°.

Wiederholte Versuche, um aus dem Perchlorbenzonnitril Perchlorbenzoesäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Concentrirte Salzsäure wirkte auf das Nitril bei 160° noch gar nicht ein. Auch eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig erwies sich sogar bei lange anhaltendem Erhitzen (20 Stunden) auf 200° und darüber als wirkungslos. Beim Erkalten entstanden lange, farblose Nadeln (Schmp. 210°), welche noch reichlich Stickstoff enthielten — und konnte zudem in der sauren Flüssigkeit kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Rückfließend kochende amyalkoholische Kalilauge wirkte auf das Perchlorbenzonnitril nur langsam ein unter Ammoniakentwicklung. Rascher verlief die Reaktion mit weingeistiger Natronlauge gegen 200°. Bei einem Versuch war 28 Stunden erhitzt worden. Das Reaktionsprodukt roch stark nach Ammoniak. Durch überschüssiges Wasser erfolgte eine nahezu vollständige Lösung, welche beim Uebersäuern (Salpetersäure) kaum getrübt wurde, aber durch Silbernitrat entstand eine sehr starke, käsige Fällung. Der Niederschlag war Chlorsilber.

Bei einem ähnlichen, jedoch quantitativen Versuch wurden 64.04 pCt. Chlor gefunden, während das Perchlorbenzonnitril im Ganzen 64.42 pCt. enthält. Also war die Zersetzung nahezu vollständig geworden ¹⁾.

¹⁾ Reaktionsverhältnisse verwandter Art zeigt (Versuche des Hrn. Wójcik) auch das Perchlorbenzol. Dasselbe kam beim anhaltenden Erhitzen mit stark überschüssiger weingeistiger Natronlauge um den grössten Theil seines Chlors; andererseits entstand ein in Wasser leicht löslicher Körper. Abgespaltenes Chlor 71.14, 71.85 pCt., theoretische Menge 74.74 pCt.

Auch auf Perchlordiphenyl wirkte weingeistige Lauge zersetzend ein, wobei Chlormetall und eine offenbar phenolartige Substanz sich bildete, welche aus der alkalischen Lösung beim Uebersäuern in weissen käsigen Flocken niederfiel.

Nähere Mittheilungen über hier in Betracht kommende Reaktionsverhältnisse sind von den HHrn. Söllscher und Weber gemacht worden.

Versuche, um das Perchlorbenzonitril durch Pentachlorantimon bei sehr hoher Temperatur in Perchlorbenzol und ein Chloreyan zu zersetzen, sind misslungen; eine Reaktion war nicht herbeizuführen.

Naphtonitrile.

α -Naphtonitril und Pentachlorantimon (Versuche des Herrn L. Mayer) reagiren nicht in der Kälte, aber sehr lebhaft bei 120° und wurde die Reaktion wie üblich zu Ende geführt.

Das weitere Verfahren, unter Wegschaffung des Antimons, lieferte einen dunklen, anscheinend nicht krystallinischen Rückstand, aber dieser hinterliess nach dem Ausziehen mit kaltem Nitrobenzol, dann Waschen mit warmem Alkohol eine braune pulverig-krystallinische Substanz, welche sich zwischen zwei Uhrgläsern, obschon nur schwierig, sublimiren liess. Das aus fächerförmig gruppirtten, lichtgelben Nadeln bestehende Sublimat war in den meisten Solventien nur wenig löslich, konnte jedoch aus viel kochendem Eisessig umkrystallisirt werden und zwar entstanden wieder Nadeln. Schmp. 218°.

Die Krystalle enthielten noch Stickstoff. Ihre Analyse stimmte ziemlich annähernd auf die Formel eines sechsfach gechlorten Naphtonitrils, aber der endgültige Entscheid verlangt doch weitere Untersuchung.

Das Chlorderivat des α -Naphtonitrils wurde bei 200° nicht von concentrirter Salzsäure, wohl aber von alkoholischer Lauge angegriffen, wobei Ammoniak und viel Chlormetall entstanden.

β -Naphtonitril und Perchlorantimon (Versuche des Herrn Wojcik) wechselwirken schon in der Kälte, unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

Das Versuchsrohr enthielt, nach durchgeführter Chlorirung, viele lange Nadeln, zudem eine kompakte dunkle Masse sowie Oel. Antimon wie üblich entfernt. Durch wiederholtes Sublimiren des krystallinischen Rückstandes, dann Umkrystallisiren aus Eisessig wurden farblose, schliesslich stickstofffreie Nadeln erhalten, welche ganz den Habitus des Perchlorbenzols und auch seinen Schmelzpunkt, 223—224°, zeigten.

Ihre Analyse bestätigte, dass Perchlorbenzol entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25.50	25.26 pCt.
Chlor	73.99	74.74 »

Nicht unerwähnt bleibe, dass die völlige Reinigung des Perchlorbenzols in ein paar Fällen grosse Schwierigkeiten machte, weil ihm eine noch stickstoffhaltige Substanz hartnäckig anhing.

Zusammenfassung.

Während das Diphenyl bei erschöpfender Chlorirung kaum mehr als Spuren an Perchlorbenzol liefert und so gut wie glatt in Perchlordiphenyl übergeht, bildet sich letztere Verbindung bei der Chlorirung verschiedener Abkömmlinge des Diphenyls in sehr unterschiedlichen Mengen — völlig überwiegend, in mittleren, in geringen Beträgen, bis gar nicht.

Uebrigens scheint das Endergebniss der Reaktion, wenigstens bei einigen Perchlorirungen, durch die Art ihrer Ausführung oder durch geringe Einmischungen ganz bedeutende Abänderungen erfahren zu können.

Wie bekannt, entsteht bei der Perchlorirung des Phenanthrens kein Perchlordiphenyl, sondern, abgesehen von Chlorkohlenstoffen der Fettreihe, Perchlorbenzol.

Das Phenanthrenchinon dagegen liefert nahezu ausschliesslich Perchlordiphenyl und also nur ganz wenig Perchlorbenzol.

Reichlicher, obschon im Ganzen spärlich und neben stark überwiegendem Perchlordiphenyl, wird das Perchlorbenzol aus der Diphenylsäure erhalten.

Die Perchlorirung der Diphenylglycolsäure brachte in ein paar Fällen viel Perchlordiphenyl, aber andere bezw. spätere Versuche lieferten nur wenig von dieser Verbindung und dagegen in grosser Menge Perchlorbenzol.

Ähnliche Verschiedenheiten wurden auch für das Carbazol beobachtet. Jedenfalls tritt aber hier, nach Massgabe mehrerer Versuche, das Perchlorbenzol in der Regel durchaus überwiegend, das Perchlordiphenyl völlig untergeordnet auf.

Benzidin ergab grosse Mengen des ersten, nur sehr kleine Mengen des zweiten Chlorkohlenstoffes.

Aus dem *p*-Ditolyl wurde Perchlordiphenyl erhalten.

Das Dibenzyl lieferte von aromatischen Chlorkohlenstoffen nur Perchlorbenzol, nicht anders das Triphenylmethan und sogar das Diphenylphenylmethan.

Diphenylnessigsäure und Fluoren konnten durch noch so energische Chlorirung nicht durchgreifend zersetzt werden. In der Hauptsache scheint Perchlorfluoren entstanden zu sein.

Auch misslang die Spaltung des Rosanilins und Violanilins. Ihre Perchlorirung ergab eine noch stickstoffreiche, dunkle, unerquickliche Masse und nur sehr wenig Perchlorbenzol.

Das Chrysen zerfiel durch energische Chlorirung unter Bildung von Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloraethan. Dagegen erwies sich das Pyren als sehr widerstandsfähig; Perchlorbenzol und

Perchlordiphenyl traten nicht auf, sondern zwei neue krystallisierende Chlorkohlenstoffe, die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$.

Diphenylbenzol und Triphenylbenzol wurden durch erschöpfende Chlorirung in die normalen Perchlorabkömmlinge $C_{18}Cl_{14}$ und $C_{24}Cl_{18}$ verwandelt.

Der erste Chlorkohlenstoff krystallisirt in Körnern, der zweite in Nadeln; beide zeichnen sich aus durch geringe Löslichkeit, hohe Schmelz- und Siedepunkte.

Aus Benzotrinitril wurde durch noch so energische Chlorirung kein Perchlorbenzol, sondern Perchlorbenzotrinitril erhalten. β -Naphtrinitril lieferte Perchlorbenzol.

Das Perchlorbenzotrinitril steht in den physikalischen Eigenschaften dem Perchlorbenzol nahe, wird durch concentrirte Salzsäure auch bei 200° nicht angegriffen, dagegen durch weingeistige Lauge unter Auftreten von Ammoniak und Chlormetall zersetzt.

Gleichfalls gerathen c. p. durch weingeistige Lauge in Zersetzung das Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl.

Aus mitgetheilten Erfahrungen folgt, dass verschiedene Diphenylverbindungen, wenn sie energisch chlorirt werden, kein Perchlordiphenyl oder doch so gut wie keines, wohl aber Perchlorbenzol liefern.

Die erschöpfende Chlorirung der unmittelbaren Derivate des Benzols ergibt, wenigstens soweit bisherige Erfahrung zeigt, nie Perchlordiphenyl.

Wäre bei einer Perchlorirung kein Perchlordiphenyl erhalten worden, so ist, nach Obigem, der Beweis für die Abwesenheit einer Diphenylsubstanz noch keineswegs erbracht, während dagegen bei Erlangung von Perchlordiphenyl als statthaft erscheint, auch auf die Präexistenz eines Diphenylkörpers zu schliessen.

Die erschöpfende Chlorirung aromatischer Substanzen wird also, wenigstens in manchen Fällen, ein Mittel sein, um über Constitutionsverhältnisse Aufschluss zu erhalten.

Universität Zürich, 1883.

510. V. Merz und W. Weith: II. Ueber einige Bromverbindungen.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Perbrombenzol.

Wie frühere Mittheilungen¹⁾ aus unserem Laboratorium zeigen, bildet die Umwandlung des Benzols durch jodhaltiges Brom in Perbrombenzol eine recht mühselige Operation.

Wir haben daher, und zwar bevor die in Gegenwart von Bromaluminium so leicht stattfindende Perbromirung des Benzols²⁾ bekannt war, Hrn. Ruoff zu einigen Versuchen veranlasst, um das Perbrombenzol wo möglich in bequemer Weise, nämlich durch die Einwirkung von Pentabromphosphor auf Bromanil und Pentabromphenol, zu erhalten.

Die Umwandlung des Chloranils durch Pentachlorphosphor (bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid) in Perchlorbenzol³⁾ geht relativ leicht vor sich.

Dagegen wird das Bromanil durch Pentabromphosphor bei 180° noch nicht reducirt; allerdings bildeten sich Gruppen aus schönen, rothen Prismen, welche aber durch Wasser in ein Oel zerflossen, in Natronlauge unter starker Erwärmung sich lösten und wohl eine molekulare Verbindung von Bromanil und Pentabromphosphor gewesen sein mögen.

Nicht mehr in Lauge lösliche, übrigens krystallinische Substanz entstand erst gegen 260—280°; sie schmolz sehr hoch, noch nicht bei 300°, sublimirte dagegen relativ leicht zu den weissen, federbartartig gruppirten Nadelchen, wie sie für das Perbrombenzol so charakteristisch sind.

In der That bestätigte eine Verbrennung das Vorliegen dieser Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13.43	13.04 pCt.

Die Metamorphose des Bromanils geht übrigens selbst bei 280° noch nicht rasch vor sich; so war z. B. nach 12 Stunden nur etwa die Hälfte des theoretisch möglichen Perbrombenzols entstanden.

Durch anhaltendes Erhitzen mit jodhaltigem Benzol bis 350° wurde das Bromanil nicht verändert.

Da Pentachlorphenol mit Pentachlorphosphor leicht Perchlorbenzol liefert, so war wohl aus dem Pentabromphenol in analoger Weise Perbrombenzol zu erhalten.

¹⁾ Gessner, diese Berichte IX, 1507.

²⁾ Gustavson, diese Berichte X, 971.

³⁾ Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 146, 12.

Das fünffach gebromte Phenol ist von Körner¹⁾ durch mehrtägiges Erhitzen der Tri- oder Tetrabromverbindung mit überschüssigem Brom auf 210–220° dargestellt worden.

Wie sich nun zeigte, beschleunigt mitangewandtes Jod die Bromierung des Phenols ganz bedeutend, so dass sie bei obiger Temperatur nach 6–8 Stunden vollständig war.

Das Perbromphenol wurde mit überschüssigem Pentabromphosphor mehrere Stunden auf 260° erhitzt und dann die Reaktionsmasse mit Natronlauge behandelt; sie hinterliess viel krystallinische Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren und Sublimiren alle Eigenschaften des Perbrombenzols aufwies und auch dessen Kohlenstoffgehalt besass.

Gefunden 13.17 pCt. Kohlenstoff; ber. s. a. a. O.

Die Darstellung des perbromirten Benzols aus dem Pentabromphenol ist ohne Zweifel derjenigen aus Bromanil vorzuziehen, denn das gebromte Phenol entsteht ausgiebig und relativ leicht, auch kann dasselbe durch fünffach Bromphosphor ohne Weiteres, d. h. im Bromierungsrohr selbst in Perbrombenzol übergeführt werden. Die Ausbeute entsprach nahezu dem theoretisch möglichen Betrag.

In dieser Weise liessen sich auch grössere Mengen Perbrombenzol ohne allzugrosse Mühe darstellen, aber trotzdem hat die Metamorphose nur noch theoretisches Interesse, weil eben die Perbromierung des Benzols, nach Gustavson, durch Brom in Gegenwart von Bromaluminium jedes andere Verfahren entbehrlich macht.

Das Acetylentetrachlorid zerfällt bei 360°, nach Berthelot und Jungfleisch²⁾, in Perchlorbenzol und Chlorwasserstoff.



Analog sollte sich das Acetylentetrabromid verhalten.

Hr. Wójcik hat diese Verbindung mehrere Stunden auf 300 bis 360° erhitzt.

Im Versuchsrohr kohlige Substanz. Dasselbe öffnete sich unter starkem Druck, wobei bromhaltiger Bromwasserstoff entwich.

Um auf Perbrombenzol zu prüfen, wurde die Reaktionsmasse durch Kochen mit Wasser von öliger Substanz befreit, abfiltrirt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Doch dieses hinterliess kaum mehr denn Spuren eines krystallinischen Körpers, der bei 300° noch nicht schmolz und wahrscheinlich Perbrombenzol gewesen sein wird. Zu weiterer Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

In der Hauptsache wird das Acetylentetrabromid gegen 360° unter Kohlebildung zersetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 209.

²⁾ Diese Berichte II, 560.

Perbrombenzonitril, $C_6Br_5.CN$.

Versuche des Herrn Wójeik.

Benzonitril und jodhaltiges Brom reagiren nicht in der Kälte, nur langsam bei 150° , so zwar, dass der Druck selbst nach zehn Stunden schwach war. Bei weiterem zehnstündigem Erhitzen auf 200° öffnete sich die Röhre unter sehr starkem Druck und entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Oberhalb 200° wurde der Druck nie mehr gleich stark, bis er endlich nach längerem Erhitzen auf 360° ganz aufhörte. Der Röhreninhalt war während der successiven Temperaturerhöhung nach und nach dickflüssig geworden und hatte feste Substanz, wobei prismatische Krystalle, abgesetzt.

Das überschüssige Brom wurde durch Abdunsten entfernt, hierauf die Masse mit Sodalösung digerirt, wobei viel gelbes Pulver zurückblieb. Das Pulver löste sich in siedendem Benzol; überschüssiger Weingeist fällte aus der Lösung eine krystallinische graue Substanz. Sie wurde beim Digeriren mit etwas warmem Benzol weiss erhalten, während letzteres sich gelblich färbte. Die weisse Verbindung ist, behufs weiterer Reinigung, im überschüssigen Benzol aufgenommen, ihre Lösung stark eingeengt und dann so lange mit heissem Alkohol versetzt worden, bis die dadurch veranlasste Trübung beim Umrühren gerade noch verschwand. Bald erschienen schöne weisse Nadeln, deren Menge beim weiteren Erkalten sehr zunahm, so dass schliesslich nur wenig Substanz gelöst blieb.

Die Nadeln enthielten Stickstoff und stimmte ihre Analyse auf das Pentabrombenzonitril, $C_6Br_5.CN$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	17.24	16.88	16.86 pCt.
Brom	79.98	80.12	80.32 »
Stickstoff	2.88	—	2.82 »

Das Perbrombenzonitril wird selbst von siedendem Alkohol oder Aether nur sehr wenig, auch von heissem Benzol oder Schwefelkohlenstoff nicht leicht gelöst. Schmelzpunkt oberhalb 300° gelegen; übrigens sublimirt es unschwer, obschon nicht ohne eine geringe Verkohlung, und zwar zu langen, feinen Nadeln.

Den Säuren gegenüber ist das Perbrombenzonitril nicht weniger beständig als die ihm correspondirende Chlorverbindung. Derart wurde es durch eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig auch beim anhaltenden Erhitzen auf 200° und darüber kaum verändert. Dagegen wirkte weingeistige Lauge auf Perbrombenzonitril bei hoher Temperatur ($180-200^\circ$) zersetzend ein, unter Auftreten von Ammoniak und von Brommetall. Die Reaktion erinnert an die Metamorphose des Perchlorbenzonitrils unter solchen Verhältnissen, aber sie geht um Vieles langsamer vor sich.

Weiter ist auch versucht worden, das Perbrombenzonitril durch anhaltendes Erhitzen mit stark überschüssigem Brom bis über 360° in Perbrombenzol überzuführen. Doch ohne Erfolg.

Zersetzung einiger Cyanmetalle durch Brom.

Wie trockenes Brom auf Cyanmetalle von complicirter Zusammensetzung, so namentlich auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz einwirkt, scheint noch nicht bekannt zu sein. Daher sind von Hrn. Etzweiler und von Hrn. Wójcik Versuche in dieser Richtung unternommen worden.

Gelbes Blutlaugensalz.

Das scharf getrocknete Salz wurde mit überschüssigem Brom (zehnfache Menge) auf 130° und von da an allmählich bis 250° erhitzt. Da gegen 150° deutlich krystallinische Substanz entstand, so scheint eine Reaktion ungefähr bei dieser Temperatur zu beginnen, übrigens nahm die Menge der Krystalle beim stärkeren Erhitzen noch sehr zu. Gesammte Operationsdauer circa 7 Stunden. Druck nicht vorhanden.

Das überschüssige, von der festen, grösstentheils kurz und derb prismatischen Reaktionsmasse abgegossene Brom hinterliess beim Abdunsten so gut wie keinen Rückstand. Die feste Masse selbst wurde mit viel Wasser zerrührt, abfiltrirt und so lange gewaschen, bis das Wasser durchaus farblos ablief. Ungelöst blieb ein grau- bis gelblich-weisser Körper, welcher ganz kleine, wenn trocken, lockere Klümpchen bildete und dem bei normaler Bromirung in nicht erheblichem Betrage eine rothbraune bis braune, mehrertheils pulverige Substanz beigemischt war.

Diese an Eisen reiche Beimischung fiel, nach dem Zerrühren der Masse mit Wasser, langsamer zu Boden als das Hauptprodukt; sie konnte daher, obschon nicht gut vollständig, durch Abschlämmen entfernt werden.

Das Hauptprodukt, der grau- bis gelblich-weiße Körper, löste sich in den üblichen Lösungsmitteln, als Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., gar nicht oder doch nur spurweise.

War diese Verbindung, wie anzunehmen, das Tribromtricyan, so mussten aus derselben durch Wasser bei höherer Temperatur Cyanursäure und Bromwasserstoff entstehen. Demgemäss wurde sie mit überschüssigem Wasser (3—4 faches Gewicht) 4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Der ursprüngliche Körper war nun vollständig verschwunden; das Versuchsrohr enthielt, ausser einer schwach gelblichen Flüssigkeit und etwas dunklem Pulver, nur kleine, kurze, gelbliche Prismen. Bei der Destillation der Flüssigkeit ging Bromwasserstoff über. Die Prismen lösten sich in heissem Wasser, bis an eine

Spur gelbliche Substanz, leicht auf; aus dem Filtrat schossen sie farblos an. An der Luft verwittern die Krystalle allmählich. Im Probirrohr erhitzt, entwickelten sie einen stechenden, an concentrirte Essigsäure erinnernden Geruch, während zugleich an den Wandungen des Rohres ein porzellanartiger Körper — offenbar Cyamelid — sich absetzte.

Dass Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, entstanden und also Tribromtricyan vorausgegangen war, bestätigte auch die folgende, mit scharf getrocknetem Präparate vorgenommene Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.03	27.91 pCt.
Wasserstoff	2.34	2.32 »

Um aus dem gelben Blutlaugensalz möglichst viel Tribromtricyan bezw. Cyanursäure zu erhalten, muss man überschüssiges Brom, etwa das zehnfache Gewicht, anwenden; auch darf nicht allzu hoch erhitzt werden, sonst entsteht, ohne dass übrigens Druck auftritt, mehr vom rothbraunen Körper und im Verhältniss weniger Tribromtricyan. Die günstigste Temperatur dürfte 200—220° sein und ist das Erhitzen 8—10 Stunden zu unterhalten.

Unter den normalen Verhältnissen lieferten:

2 g gelbes Blutlaugensalz 2.65 g rohes $C_3N_3Br_3$,
weiter 1 g krystallisirte Cyanursäure;
ferner 10 g Blutlaugensalz 12.8 g Tribromtricyan,
dann 4.8 g krystallisirte Säure.

Ausbeute an Cyanursäure im ersten Falle 56, im zweiten Falle 54 Procent der theoretischen Menge.

2 g gelbes Blutlaugensalz mit bloß 10 g Brom gaben 1.6 g rohes Tribromtricyanid und dieses nur 0.3 g krystallisirte Cyanursäure, das sind, auf das Blutlaugensalz bezogen, 16.8 pCt. des theoretischen Betrages.

Roths Blutlaugensalz.

Aehnlich, wie das gelbe Blutlaugensalz, wechselwirkt beim Erhitzen mit Brom auch die rothe Verbindung. Die Reaction erfordert aber hier weniger Brom; sie beginnt zwar bei ungefähr derselben Temperatur, verläuft jedoch schneller und giebt zudem ein reineres Produkt.

Es genügt, auf 1 Theil des rothen Blutlaugensalzes 6 Theile Brom zu nehmen und 5 bis 6 Stunden auf circa 220 Grad zu erhitzen. — Längeres Erhitzen hatte allerdings keinen Nachtheil.

Die Reaktionsmasse, welche wie beim gelben Blutlaugensalz verarbeitet wurde, lieferte ein offenbar reineres, nur wenig gelblich gefärbtes Tribromtricyan und trat das schon a. a. O. erwähnte rothbraune Pulver in noch geringerer Menge auf. Die Cyanursäure aus diesem Tribromtricyan war nach einmaligem Umkrystallisiren durchaus farblos.

Bei Einhaltung der oben angeführten Verhältnisse gaben:

5 g rothes Blutlaugensalz 5.6 g Tribromtricyan,
diese 2.5 g krystallisirte Cyanursäure;
ferner 20 g rothes Salz 22.6 g des condensirten Bromcyans,
dann 11 g krystallisirte Säure.

Die erste Ausbeute an krystallisirter Cyanursäure ist gleich 50, die zweite gleich 55 Procent der theoretischen Menge.

Bei Anwendung von weniger denn sechs Theilen Brom auf einen Theil Ferricyankalium trat das Tribromtricyan mehr und mehr zurück, während die rothbraune Substanz umgekehrt reichlicher entstand.

5 g rothes Blutlaugensalz mit 15 g Brom lieferten 6.5 g rohes Tribromtricyan, weiter 1.4 g krystallisirte Cyanursäure, somit 28 pCt. des möglichen Betrages.

Auch beim Erhitzen von Cyankalium und Rhodankalium mit überschüssigem Brom, wieder auf etwa 220°, wurde Tribromtricyan gebildet, aber nie in besonders grosser Menge.

Offenbar entsteht hier das Tribromtricyan nur secundär — aus zuvor gebildetem Monobromcyan durch Condensation.

Zusammenfassung.

Wird Bromanil oder Pentabromphenol mit fünffach Bromphosphor auf 260—280° erhitzt, so entsteht, am glattesten aus der zweiten Substanz, Perbrombenzol.

Acetylentetrabromür zerfällt gegen 300—350° unter starker Verkohlung und trat kaum mehr denn in Spuren ein Körper auf, der Perbrombenzol sein kann.

Das Benzotrinitril geht durch jodhaltiges Brom bei hoher Temperatur, circa 350°, in Perbrombenzotrinitril, $C_6Br_3 \cdot CN$, über.

Diese Verbindung erinnert in den Eigenschaften sehr an das Perbrombenzol, wird von den gewöhnlichen Solventien nur wenig gelöst, krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln, schmilzt erst oberhalb 300°, sublimirt aber relativ leicht.

Den Säuren gegenüber (Chlorwasserstoff in Eisessiglösung) verhält sich das Perbrombenzotrinitril sehr indifferent, aber durch weingeistige

Lauge wird es bei 180—200°, obschon nur langsam, zersetzt, unter Auftreten von Ammoniak und Brommetall.

Gelbes und rothes Blutlaugensalz reagiren beim Erhitzen mit überschüssigem Brom, am besten auf etwa 200—220°, unter reichlicher Bildung von Tribromtricyan, aus dem reine Cyanursäure mit Vortheil dargestellt werden kann.

Universität Zürich, 1883.

511. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. November.)

[Zweite Mittheilung.]

Ueber das Thiodiphenylamin.¹⁾

Am Schluss meiner ersten Mittheilung über das Methylenblau²⁾ habe ich die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, wie weit man dasselbe und verwandte Farbstoffe auch auf anderen Wegen synthetisch darstellen könne.

In dieser Richtung liegt bereits eine Anzahl interessanter Resultate vor, welche ich mir heute theilweise mitzutheilen erlaube.

Durch die analytische Untersuchung des Methylenblau ist dasselbe zu dem aus *p*-Phenylendiamin mittelst Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid dargestellten Lant'schen Violett in nähere Beziehung getreten. Für das letztere weisen die vorliegenden Analysen³⁾ auf die Formel $C_{12}H_{10}N_3S$, respektive $C_{24}H_{20}N_6S_2$ hin; für das Methylenblau habe ich die Formel $C_{16}H_{19}N_3S$ aus den analytischen Zahlen abgeleitet, ohne indess vorläufig für die Anzahl der Wasserstoffatome ganz bestimmte Angaben machen zu können. Vernachlässigt man, was sich wohl als berechtigt erweisen wird, zunächst die verdoppelte Formel des Violett und bringt seine einfache Formel mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen in Uebereinstimmung, so resultirt als wahrscheinlichere Zusammensetzung des Violett $C_{12}H_9N_3S$ (minder wahrscheinlich $C_{12}H_{11}N_3S$). Da nun das Methylenblau in ganz analoger Weise wie der violette Farbstoff, aus dem dem *p*-Phenylendiamin homologen *p*-Amidodimethylanilin dargestellt wird, so ist es mit grosser Wahr-

¹⁾ Vgl. mein deutsches R.-P. No. 25150 (angemeldet den 26. Mai 1883).

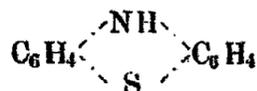
²⁾ Diese Berichte XVI, 1025.

³⁾ A. Koch, daselbst XII, 592; 2069. Der Kürze wegen seien im Folgenden für die Farbstoffe die Formeln der Basen selbst gebraucht.

scheinlichkeit selbst dem Violett homolog und besitzt die Formel $C_{16}H_{17}N_3S$, welcher meine seitherigen Analysen nicht widersprechen. Ebenso hat man dann natürlich auch ihre Leukoverbindungen, das Leukoviolett und das Methylenweiss, als homolog anzunehmen.

Von dem Grundgedanken ausgehend, dass die Leukoverbindung des Laut'schen Violett sowie des Methylenweiss zwei — in letzterem Falle tetramethylirte — Amidreste enthalten, während das in beiden vorhandene dritte Stickstoffatom die beiden Benzolreste mit einander verbindet, habe ich nunmehr durch Synthese zu einer Verbindung zu gelangen gesucht, welche statt der Amidgruppen Wasserstoff enthalte und daher als Muttersubstanz für obige Verbindungen anzusprechen sei. Ersetzt man in der Formel des Leukoviolett, nach Obigem $C_{12}H_9N_3S + H_2$, gleich $C_{12}H_{11}N_3S, 2NH_2$ gegen $2H$, so resultirt als Formel für diese Muttersubstanz $C_{12}H_9NS$.

Das gewünschte Ziel liess sich in der That erreichen. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel entsteht eine Verbindung, $C_{12}H_9NS$, das Thiodiphenylamin, welches nach allen Anzeichen die gesuchte Muttersubstanz für die genannten schwefelhaltigen Farbstoffe darstellt. Viele Gründe sprechen dafür, dass das Leukoviolett ein Diamidothiodiphenylamin, das Leukoblen ein Tetramethyldiamidothiodiphenylamin ist. Doch ist das experimentelle Studium in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen, da in erster Linie die chemische Natur des Thiodiphenylamins selbst einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden ist. Aus derselben hat sich ergeben, dass es mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution



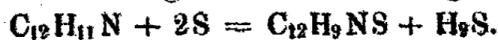
besitzt. Die Gründe für diese Auffassung sind im Folgenden enthalten.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$. Erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin und Schwefel (10 : 4) auf höhere Temperatur, am besten auf $250-300^\circ$, so tritt lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Man erhitzt, bis dieselbe der Hauptsache nach beendigt ist, und unterwirft dann das Einwirkungsprodukt der Destillation. Neben Diphenylamin und wenig eines unangenehm riechenden Oels (Phenylsulfid) gehen reichliche Mengen eines hellgelben Körpers über; zum Schluss der Destillation tritt starkes Aufblähen der Masse ein, welche beim Erkalten zu einer glasigen porösen Kohle erstarrt.

Die erhaltene Verbindung kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus geeigneten Lösungsmitteln, z. B. heissem Alkohol, gereinigt werden. Seine Analysen gaben folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₂ H ₉ NS		Gefunden			
C	72.36	72.47	72.59	—	— pCt.
H	4.52	5.08	4.66	—	— „
N	16.08	—	—	16.90	— „
S	7.03	—	—	—	7.80 „

Es ist daher ein Atom Schwefel an Stelle zweier Atome Wasserstoff direkt substituierend eingetreten, der Gleichung entsprechend:



Das so erhaltene Thiodiphenylamin krystallisirt aus Alkohol in schwach gelbgefärbten, glänzenden Blättern. Auch aus Aether, Benzol oder Eisessig kann es leicht krystallisirt erhalten werden. Es ist in kaltem Aether nur mässig, in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol wenig, in der Hitze leichter löslich. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180° (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen destillirt es fast unzersetzt und erstarrt zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse. Der Siedepunkt, mit einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer bestimmt, lag bei etwa 371° (uncorr.). Die Dampfdichte der Substanz wurde nach V. Meyer in einer Stickstoffatmosphäre bei der Temperatur des siedenden Schwefels bestimmt und ergab ein zur Molekularformel C₁₂H₉NS gut stimmendes Resultat (Molekulargewicht gefunden zu 196.4, berechnet zu 199 pCt.). In Luft ergaben sich minder gute Zahlen, da dann bei der hohen Temperatur eine deutlich wahrnehmbare Oxydation stattfindet. Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist das Thiodiphenylamin etwas empfindlich gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und färbt sich infolge dessen beim Liegen an derselben leicht oberflächlich grün, besonders wenn es noch nicht ganz rein ist. Dem entsprechend wird das Thiodiphenylamin durch Oxydationsmittel leicht verändert, wobei bald eine dunkelgrüne, bald eine rothe Färbung auftritt; z. B. wird die verdünnte alkoholische Lösung an der Luft allmählich roth gefärbt, durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und gefällt, ebenso durch Bromdampf grün gefärbt, während minimale Mengen Bromdampf eine sehr stark verdünnte Lösung gelbroth bis purpurroth färben. Ebenso wird festes Thiodiphenylamin durch salpetrige Säure oder die Dämpfe rauchender Salpetersäure intensiv braunroth gefärbt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünbrauner Farbe; die Lösung erscheint indess in dünnen Schichten rosenroth; auf Zusatz von Wasser scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab.

Eine charakteristische Reaktion, welche selbst noch Bruchtheile eines Milligramms mit Leichtigkeit nachzuweisen gestattet, ist die folgende: Zur (zweckmässig mit einigen Tropfen Eisessig übergossenen) Probe setzt man einige Tropfen rauchender Salpetersäure, wodurch



unter Rothfärbung sofortige Lösung erfolgt. Nach Zusatz von etwas Wasser, durch welches eine gelbe Nitroverbindung ausfällt, erhitzt man mit wenig salzsaurer Zinnchlorürlösung zum Sieden und erhält so eine farblose Flüssigkeit. Man schlägt dann das Zinn durch Zink nieder und versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak; sie färbt sich alsbald unter Sauerstoffaufnahme bald intensiv violett. Oder man giebt zur entzinneten Lösung Eisenchlorid; ist ist concentrirter, so entsteht ein rothvioletter Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit schön violetter Farbe löst; stärker verdünnte Lösungen werden rein und tief violett gefärbt. Auch ohne das Zinn zu entfernen, kann man durch Eisenchlorid diese Färbung erhalten; dieselbe verschwindet aber alsdann schnell wieder, so lange noch unverändertes Zinnchlorür in der Lösung vorhanden ist.

Die zu Grunde liegende Reaction wird weiter unten besprochen.

Acetylthiodiphenylamin, $C_{12}H_8NS(C_2H_5O)$. Erhitzt man Thiodiphenylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden zum Sieden, so erhält man quantitativ die Acetylverbindung in Form sich beim Erkalten abscheidender dicker, farbloser Krystalle. Sie ist in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol nur wenig löslich und schießt aus Alkohol in schönen, glitzernden, dünnen, farblosen Prismen an. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{11}NSO$		Gefunden	
C	69.71	70.13	69.60 pCt.
H	4.56	5.53	4.98 »

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten wie Thiodiphenylamin und giebt auch bei successiver Behandlung mit Salpetersäure, Zinnchlorür und Eisenchlorid die oben besprochene violette Färbung. Die Nitroverbindung ist hellgelb.

Methylthiodiphenylamin, $C_{12}H_8NS(CH_3)$. Durch Erhitzen des Thiodiphenylamins mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100 bis 110° und geeignete Reinigung erhält man eine methyilirte Verbindung in ganz prachtvollen, viele Centimeter langen Prismen, die in reinem Zustand weiss sind, aber leicht eine etwas röthliche Farbe behalten. Sie ist in kaltem Alkohol und Aether mässig, leicht in heissem Alkohol löslich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_{11}NS$		Gefunden	
C	73.24	73.31	pCt.
H	5.17	5.37	»

Es ist daher eine Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Das Methylthiodiphenylamin schmilzt schon bei 99.3° und verflüchtigt sich bei hoher Temperatur fast unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich dem Thiodiphenylamin mit grünlich

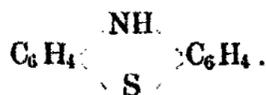
brauner Farbe, die in dünnen Schichten rosaroth erscheint. Concentrirte Salpetersäure erzeugt ein hellgelbes Nitroprodukt, dies mit Zinnchlorür und Salzsäure ein (wohl in Form eines Zinndoppelsalzes) in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Reaktionsprodukt.

Es wird versucht, das Methylthiodiphenylamin auch aus Methyl-diphenylamin herzustellen. — Das Aethylthiodiphenylamin, $C_{12}H_{13}NS(C_2H_5)$, welches in analoger Weise wie die Methylverbindung mittelst Bromäthyl und Alkohol erhalten wird, ist ebenfalls durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; es schießt aus heissem Alkohol in z. B. 6—8 cm langen, schönen, dünnen weissen Prismen an. Es schmilzt bei 102° . Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{13}NS$	Gefunden
C	74.01	73.72 pCt.
H	5.73	5.87

Das Thiodiphenylamin enthält also ein leicht gegen Alkohol- und Säureradikale ersetzbares Wasserstoffatom.

Der Schwefel kann entweder in Form eines SH-restes oder mit beiden Affinitäten Wasserstoff substituierend, in der Verbindung vorhanden sein. Das gesammte chemische Verhalten derselben spricht indess gegen einen Mercaptancharakter. Weder entsteht leicht durch Oxydation ein Bisulfid, noch zeigt — was an anderem Ort ausführlicher dargelegt werden wird — die Verbindung gegen Metallsalze das von einem Sulfhydrat zu erwartende Verhalten. Das ersetzbare Wasserstoffatom kann daher nicht an Schwefel, sondern muss an Stickstoff gebunden und also in einer vom Diphenylamin herrührenden Gruppe (NH) vorhanden sein. Alsdann aber kann das eingetretene Schwefelatom auch nicht den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt haben, sondern beide vertretenen Wasserstoffatome werden aus den beiden Benzolresten herrühren. Das Thiodiphenylamin wird also ein organisches Sulfid sein und sich vom Phenylsulfid — vielleicht auch experimentell — ableiten, der folgenden Formel entsprechend:



Mit dieser Anschauung steht das Verhalten des Thiodiphenylamins in völligem Einklang. Es war indess wünschenswerth, für dieselbe noch ein direkteres Argument beizubringen. Die seither bekannten organischen Sulfide, wie Aethylsulfid, Phenylsulfid u. a. lassen sich leicht zu Sulfonen oxydiren, indem sie zwei Atome Sauerstoff aufnehmen. Konnte man das Thiodiphenylamin zu einem analogen Körper oxydiren, so war sein Sulfidcharakter ausser Zweifel gestellt.

Das Thiodiphenylamin selbst eignet sich nun wegen seiner leichten Veränderlichkeit — die offenbar wie jene des Diphenylamins durch

das Imid NH bedingt ist —, nicht zur Vornahme derartiger Versuche. Mehr Aussicht bot der Versuch einer Oxydation des Methylthiodiphenylamins, in welchem statt der NH- die NCH₃-gruppe enthalten ist. In der That lässt sich durch Oxydation der letzteren Verbindung mittelst Kaliumpermanganat in siedender wässriger Lösung eine Substanz gewinnen, welche aus heissem Alkohol in kleinen, zu grösseren Krystallskeletten aneinandergereihten, farblosen, oder schwach röthlich gefärbten, spiessigen Krystallen anschießt, und in Alkohol, auch in Aether schwer, in Wasser nicht löslich ist. Sie schmilzt bei etwa 222°. Auch aus Eisessig, in dem sie schwer löslich ist, kann sie krystallisirt erhalten werden. Die Analysen ergeben die Formel C₁₃H₁₁NSO₂.

Ber. für C ₁₃ H ₁₁ NSO ₂		Gefunden	
C	63.67	64.09	64.06 pCt.
H	4.49	4.74	4.97 »

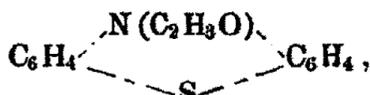
(Der Schwefel- und Stickstoffgehalt wurde qualitativ nachgewiesen). Die Ausbente an dieser Verbindung ist bei geeignetem Verfahren eine bemerkenswerth gute; bei einer Operation wurden aus 6 g Methylthiodiphenylamin neben einem in den Mutterlaugen bleibenden Rest 4.2 g neuer Verbindung in krystallisirtem Zustand gewonnen.

Die Substanz besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; kochendes concentrirtes Kali, concentrirte Salzsäure verändern sie nicht; Silbernitrat oder Quecksilberchlorid erzeugen keine Niederschläge. Beim Nitriren, Amidiren und Zusatz von Eisenchlorid tritt keine violette Färbung ein. Ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist charakteristisch; beim Erhitzen zum Sieden erhält man eine königsblaue Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser einem bräunlichen Violett Platz macht.

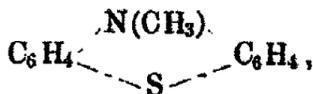
Die Bildung dieser Verbindung C₁₃H₁₁NSO₂ aus dem Methylthiodiphenylamin C₁₃H₁₁NS macht es ausserordentlich wahrscheinlich, dass in letzterem ein Schwefelatom die zwei Benzolreste verknüpft und dass die durch Oxydation erhaltene Substanz das zugehörige Sulfon ist, so dass man sie Methylthiodiphenylaminsulfon nennen kann. Man kann daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Constitution der besprochenen Verbindungen durch die folgenden Formeln wiedergegeben wird:



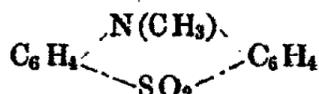
Thiodiphenylamin



Acetylthiodiphenylamin,



Methylthiodiphenylamin



Methylthiodiphenylaminsulfon.

Sollte es sich herausstellen, dass das Lauth'sche Violett aus dem Thiodiphenylamin in der That darstellbar ist, so würde damit die Parastellung der Imidgruppe zum Schwefel in den Benzolkernen ausgeschlossen sein.

Das Studium dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, und im Vorstehenden sind daher nur die wichtigsten der erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Die nahe Beziehung des Thiodiphenylamins zum Lauth'schen Violett und zum Methylenblau wird den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden; sie geht aus folgenden Thatsachen hervor.

Wird das Thiodiphenylamin mit Salpetersäure behandelt, so tritt sehr leicht Nitrirung ein; dieselbe geht bei Anwendung rauchender Säure unter heftigem Zischen und starker Erwärmung vor sich. Es scheint, dass unter verschiedenen Bedingungen die Nitrirung verschieden weit geht; indess entsteht besonders leicht eine Verbindung, welche zwei Nitrogruppen enthält. Sie bildet kleine unter dem Mikroskop deutlich sichtbare Nadeln von gelber Farbe, welche bei höherer Temperatur sich unter Verkohlung und Ausstossen eines röthlichbraunen Rauchs lebhaft zersetzen. In Alkalien, selbst in starkem Ammoniak ist sie mit blutrother Farbe löslich, was seine Erklärung darin findet, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch den Eintritt der negativen Nitrogruppen, wie dies häufig in ähnlichen Fällen beobachtet ist, zu leichterem Austausch gegen Metalle befähigt wird.

Wird diese Nitroverbindung mit saurer Zinnchlorürlösung behandelt, so löst sie sich vollkommen zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher bei genügender Concentration ein Zinndoppelsalz einer Leukobase auskrystallisirt. Schwache Oxydationsmittel führen die Salze der letzteren in einen violetten Farbstoff über, welcher als Chlorzinkdoppelsalz leicht abgeschieden und gereinigt werden kann. Derselbe hat mit dem aus *p*-Phenylendiamin dargestellten Lauth'schen Violett die grösste Aehnlichkeit, sowohl in seinem Färbevermögen wie in seinen chemischen Eigenschaften. Das vergleichende Studium beider Substanzen ist indess noch nicht abgeschlossen. Gemäss der in der Einleitung skizzirten Ansicht über den Zusammenhang zwischen dem Violett und dem Methylenblau sind ferner Versuche im Gange, ob sich letzteres aus ersterem, oder Methylenweiss aus dem Leukoviolett darstellen lässt.

Die Verwandtschaft des Thiodiphenylamins mit dem Methylenblau hat sich mittlerweile schon auf einem anderen Wege nachweisen lassen. Statt Diphenylamin mit Schwefel zu behandeln und alsdann Amido- oder Alkylamidogruppen einzuführen, lag der Gedanke nahe, bereits amidirtes Diphenylamin, also z. B. Diamidophenylamin oder

Tetramethyldiamidodiphenylamin durch Einführung von Schwefel in violette oder blaue Farbstoffe vom Charakter des Methylenblau zu verwandeln. Unter den verschiedenen diesbezüglichen Versuchen sei heute der folgende hervorgehoben.

Eine schwach saure Lösung des Dimethylphenylengrüns $C_{16}H_{19}N_3$, welches neuerdings beschrieben wurde und welches durch Reduktionsmittel das Tetramethyldiamidodiphenylamin liefert, wurde durch Schwefelwasserstoff zu letzterem reducirt, und nach Sättigen der Lösung mit diesem Gas durch Eisenchlorid oxydirt. Die anfangs hervortretende grüne Färbung, welche jedesmal bald wieder verschwand, während sich Schwefel abschied, machte bald einer blaugrünen, schliesslich rein blauen Farbe Platz, und unter den Reaktionsprodukten liess sich eine, wenn auch nicht reichliche Menge von Methylenblau nachweisen und in Form des schön in langen Nadeln krystallisirenden jodwasserstoffsäuren Salzes isoliren. (Gefunden 32.6 pCt., berechnet 33.1 pCt. Jod.)

Da das Dimethylphenylengrün durch Oxydation eines Gemisches von Dimethylanilin und Dimethyl-*p*-phenyldiamin entsteht, so konnte es als möglich erscheinen, dass diese Oxydation auch in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung durch Eisenchlorid erfolge, und mittelst derselben Operation das zunächst eventuell entstehende Grün in Methylenblau umgewandelt wurde. Die angestellten Experimente haben indess ergeben, dass unter diesen Versuchsbedingungen das Dimethylanilin sich an der Reaktion nicht beteiligt, sondern die Methylenblaubildung aus dem Amidodimethylanilin in der bekannten Weise erfolgt.

Ueber die Fortsetzung dieser und anderer verwandter Untersuchungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

Bei dem Studium des Thiodiphenylamins und seiner Derivate bin ich von Herrn Dr. H. Sattler vielfach erfolgreich unterstützt worden; ich spreche ihm dafür hiermit meinen herzlichen Dank aus.

Wie aus dem letzten Heft dieser Berichte ersichtlich, hat Herr R. Möhlau¹⁾ das zu Schluss meiner vorigen Mittheilung ausgesprochene Programm meiner weiteren Untersuchungen insofern zu seinem eigenen gemacht, als er, dem nahe gelegten Gedankengang folgend, wie ich Methylenblau aus dem Dimethylphenylengrün gewonnen, und es ferner auch aus einer aus Nitrosodimethylanilin plus Dimethylanilin entstehenden Base $C_{16}H_{19}N_3$ durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erhalten hat. Ausführlichere Angaben fehlen; dafür werden aber Constitutionsformeln für Methylenweiss und -blau auf-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2728.

gestellt, welche, obgleich Hr. Möhlau sie für höchst wahrscheinlich erklärt, mit den aus meinen obigen Ausführungen sich leicht ergebenden Formeln in Widerspruch stehen. Ich werde später Gelegenheit haben, dies näher auszuführen.

Eine detaillierte Aufzählung der begonnenen und beabsichtigten weiteren Versuche unterlasse ich, weil ich hoffe, dass meine Herren Fachgenossen mir die weitere Ausarbeitung des betretenen Gebietes noch fernerhin überlassen werden.

Heidelberg, den 29. November 1883.

512. O. Fischer und G. Körner: Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. November.)

Vor einigen Monaten machten O. Fischer und L. German (diese Berichte XVI, 706) die Mittheilung von einer neuen Untersuchung der violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans, worin sie zur Ansicht gelangten, dass das bei 173° schmelzende Reduktionsprodukt des Methylvioletts kein substituierbares Amidwasserstoffatom mehr enthält und dass man in Folge dessen diesen Körper für Hexamethylparaleukanilin betrachten muss. Sie zeigten ferner, dass das synthetisch aus Paranitrobittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Tetramethylparaleukanilin mit Leichtigkeit sich acetyliren lässt und dass die so entstehende Acetverbindung durch Oxydation einen schön grünen Farbstoff liefert¹⁾.

Wir haben nun diese Untersuchung fortgesetzt und können constatiren, dass das Methylviolett des Handels ausser dem Farbstoff, welcher das bei 173° schmelzende Reduktionsprodukt liefert, noch andere Körper enthält, in denen freier Amidwasserstoff vorhanden ist, den man darin durch die bekannten Reaktionen leicht nachweisen kann.

¹⁾ Wir haben jetzt neuerdings gefunden, dass die Farbbase des Tetramethylparaleukanilins ein sehr schön krystallisirter Körper ist. Wir oxydirten das Acetyltetramethylparaleukanilin mit Bleisuperoxyd, spalteten aus dem so erhaltenen grünen Farbstoff (»Acetylgrün«) die Acetgruppe mit Salzsäure ab und schieden das Carbinol mit Alkali aus. Das Carbinol wird von Aether leicht aufgenommen und scheidet sich daraus nach der Concentration beim Erkalten in kleinen, farblosen, wohlausgebildeten Kryställchen ab.

Wenn man nämlich das aus reinem Dimethylanilin hergestellte Methylviolett reducirt und das erhaltene Reduktionsprodukt aus Alkohol krystallisirt, so scheidet sich das ziemlich schwer lösliche, bei 173° schmelzende, früher beschriebene Produkt zunächst aus. Dieser Körper enthält offenbar keinen vertretbaren Amidwasserstoff mehr, da derselbe weder durch Essigsäureanhydrid noch durch Acetylchlorid verändert wird. In der Mutterlauge befinden sich jedoch, wie leicht nachweisbar, noch andere Körper, die nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid Acetverbindungen liefern, die sich bei der Oxydation genau verhalten wie das früher beschriebene Tetramethylacetylparaleukanilin.

Wir waren damit beschäftigt, diese Produkte zu untersuchen, als wir von Hrn. Dr. J. J. Koch die freundliche, private Mittheilung erhielten, dass auch er schon vor längerer Zeit gefunden habe, dass beim Behandeln von Methylviolett mit Essigsäure ein grüner Farbstoff entsteht, von welchem uns derselbe eine kleine Probe einzusenden die Güte hatte. — Die Untersuchung dieses Körpers zeigte nun, dass derselbe nicht identisch ist mit dem oben erwähnten Acetylgrün, sondern dass in diesem Körper hauptsächlich ein Homologes des Acetylgrüns enthalten ist.

Spaltet man nämlich die Acetylgruppe ab, so wird ein Violett erhalten, das verschieden ist vom Tetramethyl- sowie vom Hexamethylviolett und sehr wahrscheinlich das bisher noch unbekannte Pentamethylviolett enthält.

Wir haben ferner gefunden, dass die Acetylierung des technischen Methylvioletts ein vorzügliches Mittel ist, um nachzuweisen, ob ein Violett vollständig methyliert ist oder nicht.

Bekanntlich hat A. W. Hofmann (diese Berichte X, 591) sich derselben Methode bedient, um nachzuweisen, ob alkylirte Anilinderivate noch vertretbaren Amidwasserstoff enthalten. Diese Methode ist ausserordentlich einfach. Man braucht nur eine kleine Probe von Methylviolett mit etwas Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron zu erwärmen und einen Tropfen der mit Wasser verdünnten Lösung auf Fliesspapier zu bringen. Eine grüne Umrandung des violetten Kerns zeigt uns sofort an, dass das Violett niedere Homologe des Hexamethylvioletts enthält.

Zu den folgenden Versuchen bedienten wir uns solcher Violetts, wie sie durch Oxydation von reinem Dimethylanilin entstehen. Dieses Violett wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem, essigsauerm Natron im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die Farbstoffe mit Kochsalz und Chlorzink niedergeschlagen.

Die so von der Essigsäure befreiten Substanzen wurden nun in Wasser gelöst und durch fraktionirtes Ausfällen mit Kochsalz getrennt.

Das unangegriffene Violett scheidet sich zuerst aus, während das Grün in Lösung bleibt.

Die angeführte Trennungsmethode ist keine vollständige, man kann damit leicht reines Grün erhalten, während das zuerst ausgeschiedene Violett stets geringe Mengen des grünen Farbstoffs mitreisst.

Das ausgeschiedene Violett liefert bei der Reduktion fast reines, bei 173° schmelzendes Hexamethylparaleukanilin.

Die oben erhaltene grüne Lösung, mit Alkali versetzt, gab einen grauen, flockigen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Die alkoholische Lösung setzt nach einiger Zeit derbe Kryställchen ab, welche zur Reinigung einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bis sich der Schmelzpunkt von 223—225° nicht mehr änderte.

Die alkoholische Mutterlauge enthält ausser dieser Substanz noch andere, nicht näher untersuchte Körper.

Der oben erwähnte krystallinische Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die einem Diacetylpentamethylpararosanilin entsprechen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{33}N_3O_3$
	I.	II.	
C	73.05	73.10	73.20 pCt.
H	7.50	7.40	7.10 »

Die nähere Untersuchung dieser Substanz zeigte, dass dieselbe die eine Acetylgruppe an Stickstoff enthält, während die andere am Curbinolsauerstoff sich befindet. Der reine Körper löst sich in Alkohol schwer, in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft violett, auf Zusatz von Essigsäure tritt in der Kälte nur allmählich Bildung des grünen Farbstoffs ein, beim Erwärmen dagegen sofort. Seine Farbsalze lösen sich mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe in Wasser.

Trotz der schönen Nuance, die noch gelber ist als die des Brillantgrüns besitzt der Farbstoff seiner Unbeständigkeit wegen keine technische Bedeutung.

Acetylpentamethylparaleukanilin.

Reducirt man die essigsäure Lösung des grünen Farbstoffs mit Zinkstaub bis totale Entfärbung eingetreten ist, so scheidet Alkali aus der Lösung weisse Flocken einer Leukoverbindung ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt, wobei man farblose aus

¹⁾ Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in federförmig gruppirten feinen Nadeln. Diese letzteren Krystalle schmelzen bei 128° und gehen bei der Krystallisation aus absolutem Alkohol wieder in die höher schmelzende Modifikation über.

concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Krystallaggregate erhält, die bei 142—143° schmelzen¹⁾ und bei der Analyse Zahlen gaben, wonach mit grosser Wahrscheinlichkeit die Substanz als Acetylpentamethylparaleukanilin betrachtet werden muss.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{31}N_3O$
C	77.1	77.8 pCt.
H	7.88	7.7 »

Oxydirt man die Leukoverbindung vorsichtig z. B. in alkoholischer Lösung mit etwas Chloranil und Essigsäure, so entsteht wieder der grüne Farbstoff.

Pentamethylparaleukanilin.

Kocht man das oben erwähnte Acetylpentamethylparaleukanilin mit concentrirter Salzsäure, so wird die Acetylgruppe abgespalten und es entsteht eine neue Substanz, welche aus verdünntem Alkohol in prächtigen, farblosen Nadeln, die meist zu Warzen vereinigt sind, krystallisirt. Aus Benzol krystallisirt die Substanz in schönen, farblosen, zusammengewachsenen Spiessen vom Schmelzpunkt 115—116°.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$
C	80.05	80.22 pCt.
H	8.1	8.08 »
N	11.9	11.7 »

Bei der Oxydation dieses Körpers entsteht ein prächtiges Violett, das in der Nuance etwa zwischen dem Tetra- und dem Hexamethylviolett steht.

Es ist wohl überflüssig anzuführen, dass, wenn man den oben erwähnten grünen Farbstoff direkt mit Salzsäure kocht und dann reducirt, derselbe Körper erhalten wird. Die Annahme, dass dieser Körper Pentamethylparaleukanilin ist, scheint uns deshalb gerechtfertigt, weil die Substanz beim Acetyliren nur ein Acetyl aufnimmt und weil ihr Acetylprodukt, wie oben gezeigt, verschieden ist vom Acetyltetramethylparaleukanilin nach O. Fischer und L. German. Die Stellung der Amidogruppen in diesem Körper ist aber dieselbe wie im Tetra- und Hexamethylparaleukanilin resp. im Paraleukanilin selbst, weil auch die neue Substanz beim Behandeln mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° dasselbe Jodmethylat liefert wie das Paraleukanilin.

Behandelt man nämlich die beschriebene Verbindung in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei 100° unter Druck, so sind nach dem Erkalten der Röhre braun gefärbte Nadeln abgeschieden, welche durch Lösen in verdünntem Holzgeist und Behandeln dieser

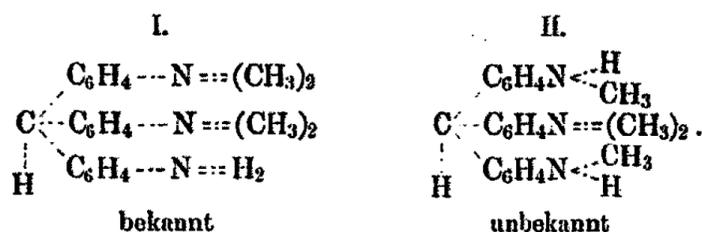
Lösung mit Thierkohle nach einigem Stehen beinahe farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

0.2460 g Substanz gaben 0.2114 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{31}N_3(CH_3)_3 + H_2O$
Jod	46.4	46.6 pCt.

Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass die Substanz, da bei dieser Methylierung wegen der niederen Temperatur an eine Umlagerung wohl nicht zu denken ist, ein wahres Methylprodukt des Paraleukanilins ist, wie dies schon von E. und O. Fischer für das Tetra- und Hexamethylparaleukanilin in derselben Weise nachgewiesen worden ist.

Die Analyse dieses neuen Methylleukanilins entscheidet jedoch nicht direkt, ob der Körper vier oder fünf Methylgruppen enthält, weil die berechneten Werthe einander sehr nahe liegen; wäre jedoch die Substanz kein Pentamethylparaleukanilin, so könnte sie nur das entsprechende zweite Tetramethylparaleukanilin sein, wie dies nach den folgenden Formeln ja selbstverständlich:



Gegen die Annahme der zweiten Formel spricht aber der Umstand, dass die Substanz beim Behandeln mit überschüssigem Anhydrid nur eine Acetylgruppe aufnimmt.

Fasst man die Resultate der bisherigen Arbeiten über die violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans kurz zusammen, so ergeben sich die folgenden Schlüsse:

Man kennt jetzt mit Sicherheit drei homologe Methylviolett, das Tetra-, Penta- und Hexamethylviolett. Die Constitution des Tetramethylvioletts ergibt sich aus seiner Bildungsweise aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Ueber die Constitution der beiden anderen, welche im technischen Methylviolett sich finden und zwar auch in solchem Violett, welches aus monomethylanilinfreiem Dimethylanilin durch Oxydation entsteht, kann nach dem Gesagten kaum ein Zweifel herrschen.

¹⁾ Hr. Wichelhaus hat vor Kurzem denselben Körper erhalten. (Diese Berichte XVI, 2005.)

Die Farbbase des Hexaproduktes krystallisirt aus Aether in Krystallen, die bei 190° schmelzen¹⁾; dieselbe bildet Farbsalze, welche blauer sind, als die beiden anderen Methylprodukte.

Alle drei Violetts liefern durch Reduktion Leukobasen, welche durch erschöpfende Methylierung mit Jodmethyl und Holzgeist dasselbe Jodmethylat bilden, welches durch dieselben Reagentien auch aus Paraleukanilin entsteht. Erhitzt man das auf so verschiedenem Wege erhaltene Jodmethylat längere Zeit auf 120—130°, so entweicht Jodmethyl und hinterbleibt fast reines Hexamethylparaleukanilin vom Schmelzpunkt 173°.

Das Tetra- und Pentamethylparaleukanilin enthalten, wie wir gezeigt haben, noch durch Acetyl substituierbaren Amidwasserstoff.

Alle diese Thatsachen sind jedoch in Uebereinstimmung mit der zuerst von E. und O. Fischer [Ann. Chem. Pharm. 194, 295] zur Erklärung des Methylviolettprocesses gemachten Annahme. E. und O. Fischer wiesen bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Sicherheit Formaldehyd nach. Sie glaubten, dass der Formaldehyd nach vorheriger Oxydation, etwa zu Ameisensäure, mit drei Molekülen unverändertem Dimethylanilin zu Hexamethylparaleukanilin zusammentritt, glaubten dann jedoch, dass das Hexamethylparaleukanilin bei weiterer Oxydation ein Methyl verliere, sodass das Methylviolett demgemäss aus Pentamethylparaleukanilin aufgefasst wurde. Letzterer Theil der Erklärung bedarf nach unseren neueren Versuchen der Modifikation, da mit Sicherheit nachgewiesen wurde, dass mindestens zwei Homologe Violetts bei der Oxydation des Dimethylanilins entstehen.

Die Erklärung dafür ist jetzt sehr einfach. Ein Molekül Dimethylanilin verliert durch Oxydation ein Methyl, letzteres bewirkt die Verkettung von drei unveränderten Molekülen Dimethylanilin zum Hexaproduct, gleichzeitig finden jedoch noch andere Condensationsvorgänge statt. Das abgespaltene Methyl resp. die daraus entstehende Ameisensäure oder auch Kohlensäure vermag auch z. B. mit zwei Molekülen Dimethylanilin, sowie mit dem gebildeten Monomethylanilin in Reaktion zu treten. Die Entstehungsweise des oben beschriebenen Pentamethylleukanilins findet so ihre Erklärung.

Es ist wohl sicher, dass bei dem Violettprocess auch noch andere homologe Violetts gebildet werden. Eine Combination von Methan mit einem Dimethylanilin und zwei Molekülen Monomethylanilin würde zu einem isomeren Tetramethylviolett führen können u. s. w.

Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass man aus reinem Dimethylanilin je nach der Oxydation bald rothe, bald blaue Violetts erhält.

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, mit denen die experimentelle Untersuchung eines solchen Basengemenges verknüpft ist, sind

auch die einzige Ursache, dass man die einzelnen homologen Methylviolettts bisher noch nicht genauer kannte.

Der Methylviolettprozess ist somit vollkommen analog dem Hofmann'schen Fuchsinprozess (Tetrachlorkohlenstoff und Anilin) sowie dem Diphenylaminblauprocess.

Für den Techniker ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass der bisherige Violettprozess im Princip kein idealer genannt werden kann. Der Techniker stellt sich mit grosser Sorgfalt zunächst reines Dimethylanilin her, um nachher diese Substanz durch Oxydation wieder in Monomethylanilin oder gar in Anilin zu verwandeln.

Um einen rationellen Violettprozess zu erhalten, müsste man dem Dimethylanilin eine Substanz zusetzen, welche, wie beim Hofmann'schen Fuchsinprozess den Methankohlenstoff liefert. Das entstehende Violett würde dann reines Hexaprodukt sein, welches in der Nuance so blau ist, dass wahrscheinlich auch der Benzylirungsprozess überflüssig wäre.

Was nämlich die Benzylirung des Methylviolettts betrifft, so ist es nach dem Gesagten mehr als wahrscheinlich, dass nur die niederen Homologen des Hexamethylviolettts benzylirt werden, da, wie O. Fischer und L. Germann nachgewiesen, wenigstens die Leukobase des Hexamethylviolettts durch Erhitzen mit Chlorbenzyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali unverändert bleibt.

Wir fanden unsere Voraussetzung bezüglich des Benzylviolettts bestätigt. Eine Probe sehr schönen Benzylviolettts (Violett 6 B. Höchst) wurde reducirt und die Leukobase aus Alkohol krystallisirt. Zunächst schied sich ein harziger Körper ab, der bei der Oxydation ein stark blaues Violett lieferte, wahrscheinlich eine Benzylverbindung. Aus der Mutterlauge dieses Körpers krystallisirten sehr schöne kleine Blättchen aus, welche wir am Schmelzpunkt 173° alsbald für Hexamethylparaleukanilin erkannten.

Das bisherige Benzylviolett des Handels ist daher ebenfalls ein Gemenge von mindestens zwei Körpern.

Methylgrün. O. Fischer und A. Germann machten schon in der erwähnten Abhandlung darauf aufmerksam, dass das Methylgrün durch Anlagerung von 1 Molekül Brom-, Chlor- oder Jodmethyl an das Hexamethylviolett entsteht, dasselbe daher sieben Methylgruppen enthält und nicht, wie E. und O. Fischer annahmen, sechs. Wir haben uns durch einen direkten Versuch überzeugt, dass man aus Methylgrün durch Abspaltung des Chlormethyls nur ein einziges Violett erhält, welches identisch ist mit dem Hexamethylviolett.

Sehr schönes Krystallgrün (Chlorzinkdoppelsalz) von Carl Jäger in Barmen wurde zunächst mit kohlensaurem Natron vom Zink befreit, darauf die Farbbase mit Salzsäure eingedampft und nun das

salzsaure Salz in einer flachen Schale so lange einer Temperatur von 110° ausgesetzt, bis dasselbe nur wenig Grün mehr enthielt. Das so gewonnene Violett wurde durch Aussalzen von den letzten Resten des noch vorhandenen Grüns getrennt und nun der Reduktion unterworfen. Wir erhielten das Reduktionsprodukt sofort rein in prächtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 173°.

In der Mutterlauge waren nur ganz minimale Spuren von einem anderen Leukoviolett enthalten, welches durch die Reaktion mit Essigsäureanhydrid nachweisbar war.

Das Methylgrün ist daher wohl zweifellos eine einheitliche Substanz und verdankt vielleicht diesem Umstande auch die grosse Krystallisationsfähigkeit.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass, so schwierig es auch ist, die Methylvioletts des Handels in krystallisirte Form zu bringen, es doch gelingt, die oben angeführten Violetts in Krystallen zu erhalten. So bilden z. B. die Chlorzinkdoppelsalze sowohl vom Penta- wie Hexamethylviolett prächtige Nadeln oder flächenreiche glänzende Prismen.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchung über die spezifischen Volumina flüssiger Verbindungen. Untersuchung gesättigter und ungesättigter Ester und einiger verwandter Verbindungen von Felix Weger (*Ann.* 221, 61–107). Aus der umfangreichen Abhandlung sollen hier nur die spezifischen Volumina der untersuchten Verbindungen nebst deren Dichte und Siedepunkten angegeben werden:

		Spec. Vol.	Sdp.
Aethylbenzol	$d_0 = 0.88316$	138.93	136.5°
Phenyläthylen (Styrol)	$d_0 = 0.9251$	131.11	146.2°
Phenylacetylen	$d_0 = 0.94658$	125.8	141.6°
Monobrombenzol	$d_0 = 1.5203$	119.7	155.6°
Acetylendibromid	$d_0 = 2.2983$	91.1	109.4°
Phenylacrylsäure	$d_{133}^\circ = 1.0565$	162.29	300°
Phenylacrylsäuremethyläther	$d_{36} = 1.0415$	188.17	259.6°
Phenylacrylsäureäthyläther	$d_0 = 1.0662$	213.09	271°
Phenylacrylsäurepropyläther	$d_0 = 1.0435$	239.43	285.1°
Phenylpropionsäure	$d_{48.7} = 1.07115$	170.44	279.8°
Phenylpropionsäuremethyläther	$d_0 = 1.0473$	195.59	236.6°
Phenylpropionsäureäthyläther	$d_0 = 1.0348$	221.53	248.1°
Phenylpropionsäurepropyläther	$d_0 = 1.0152$	245.96	262.1°
Acrylsäuremethyläther	$d_0 = 0.97388$	98.4	80.3°
Acrylsäureäthyläther	$d_0 = 0.93928$	121.71	98.5°
Acrylsäurepropyläther	$d_0 = 0.91996$	144.95	122.9°
Propionsäureäthyläther	$d_0 = 0.91224$	128.06	98.3°
α - β -Dibrompropylalkohol	$d_0 = 2.1682$	123.96	219°
α - β -Dibrompropionsäuremethyläther	$d_0 = 1.9777$	151.99	205.8°
α - β -Dibrompropionsäureäthyläther	$d_0 = 1.8279$	178.14	214.6°
α - β -Dibrompropionsäurepropyläther	$d_0 = 1.7014$	204.09	233°
imethyläther	$d_{54} = 1.1479$	116.67	163.3°

		Spec. Vol.	Sdp.
Oxalsäurediäthyläther	$d_0 = 1.1030$	166.18	186°
Bernsteinsäuredimethyläther	$d_{18} = 1.1162$	159.72	195.2°
Bernsteinsäuremethyläthyläther	$d_0 = 1.0925$	184.58	208.2°
Bernsteinsäurediäthyläther	$d_0 = 1.0592$	209.85	215.4°
Phosphorsäuretrimethyläther	$d_0 = 1.2378$	139.45	197.2°
Phosphorsäuredimethyläthyläther	$d_0 = 1.1752$	161.45	208.8°

Pinner.

Die aus der Dichtigkeit abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen von W. Müller-Erzbach (*Ann.* 201, 125—132). Aus den Versuchen anderer Forscher leitet Verfasser folgende Sätze ab: 1) Nach der Dichtigkeit der Verbindungen haben Phosphor, Bor und Silicium grössere Verwandtschaft zum Chlor wie zum Brom, der Sauerstoff grössere zum Jod wie zum Chlor. 2) Kali und Natron erleiden bei der Neutralisation mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure thatsächlich eine Contraction die aber durch die Gegenwart grösserer Mengen Wasser verdeckt wird und in Ausdehnung übergeht.

Pinner.

Eine Druckflasche zur Versuckerung der Stärke u. s. w. von F. Allihn (*Ztschr. f. Rbzkind. Dtsch. Rchs.* 1883, 791). Der durch Zeichnung erläuterte Apparat trägt die Verschlussvorrichtung lediglich am Flaschenhalse, wodurch die Berührung und Zerstörung der Metalltheile durch die heisse Flüssigkeit des Bades vermieden wird.

Gabriel.

Ein Temperatur-Regulator von W. T. Richmond (*Americ. Chem. Journ.* 5, 287). Dieser nicht ganz einfache Apparat ist nur aus den Zeichnungen verständlich.

Schertel.

Einige Bestimmungen specifischer Gewichte von F. W. Clarke (*Americ. Chem. Journ.* 5, 240). Es werden die specifischen Gewichte von achtzehn anorganischen Salzen (Uranyl-, Eisen-, Chrom-, Cadmium- und Thalliumverbindungen) mitgetheilt, welche von Schülern des Verfassers bestimmt worden sind.

Schertel.

Direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff von H. Brereton Baker (*Chem. News.* 48, 177). Es wird gezeigt, dass die von Stillingfleet Johnson (*diese Berichte* XIV, 1102) beschriebene Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff nicht statt habe.

Schertel.

Ueber Chlorkalk und Chlorlithion von K. Kraut (*Ann.* 221, 108—124). Die Abhandlung ist lediglich eine Polemik gegen Lunge.

Pinner.

Bestimmung der Aequivalente des Kupfers und des Zinks mittelst der Sulfate von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 906). Wie im vorigen Heft angegeben, bestimmt Verfasser das Aequivalentgewicht vieler Metalle, indem er die Sulfate derselben bei der Temperatur des kochenden Schwefels in völlig neutrale Salze überführt und dann durch heftiges Glühen zu den Oxyden zersetzt. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich das Aequivalentgewicht der Metalle berechnen. So wurde für Kupfer nach dieser Methode für $S = 16$, $Cu = 31.703$ und 31.693 , für $S = 16.037$, $Cu = 31.739$ und 31.729 gefunden, $H = 1$, $O = 8$. Für Zink wurde das Aequivalentgewicht 32.662 und 32.671 , bez. 32.700 und 32.708 gefunden.

Pinner.

Ueber die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation kaustischer Soda von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1883, 298—317). Zur Oxydation des Schwefelnatriums und der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels in den zur Darstellung kaustischer Soda dienenden Rohlaugen wird auch ein Zusatz von Salpeter angewendet. Die Oxydation des Schwefelnatriums zu Sulfat kann nach folgenden drei Gleichungen verlaufen: 1) $Na_2S + 4NaNO_3 = Na_2SO_4 + 4NaNO_2$, 2) $5Na_2S + 8NaNO_3 + H_2O = 5Na_2SO_4 + 8NaOH + 8N$, 3) $Na_2S + NaNO_3 + 2H_2O = Na_2SO_4 + NaHO + NH_3$. Es entsteht aber auch Sulfit und Thiosulfat. Da die Fabrikation in eisernen Gefässen vorgenommen wird so ist auch der Einfluss des Eisens, welches durch eine mit Salpeter versetzte kochende Lösung von Aetznatron unter Entbindung von Ammoniak angegriffen wird, in Betracht zu ziehen. — Wurde eine Sulfid enthaltende concentrirte Aetznatronlösung mit überschüssigem Salpeter zum Kochen gebracht, so beginnt die Reaktion oberhalb 138° , indem Sulfit auftrat und das Nitrat zu Nitrit reducirt wurde. Bei 180° war die Reaktion am lebhaftesten, es wurde neben Sulfit auch Sulfat gebildet; bei 190° vollendete sich die Oxydation des Sulfides; neben Nitrit wurde auch etwas Ammoniak aus dem Salpeter entwickelt. Liess man die Reaktion bei Gegenwart von metallischem Eisen vor sich gehen, so waren bereits bei 138° 30 pCt. des Schwefels oxydirt und der Process bei 163° vollendet; auch hierbei wurde der Salpeter zu Nitrit, es entstand aber auch mehr Ammoniak aus der Wirkung des Sulfides auf das Nitrat als bei Abwesenheit des Eisens. — Reichte das Oxydationsmittel nur eben hin um das Schwefelnatrium unter Bildung von Ammoniak in Sulfat umzuwandeln, so waren bei 180° nur 16 pCt. des Natriumsulfides zu Sulfid geworden; nach weiterer Concentration fand man bei 240° nur noch Spuren des Sulfides; es war fast ganz zu Sulfit oxydirt; von Sulfat und Nitrit waren nur geringe Mengen vorhanden, Ammoniak war reichlich entwickelt worden. — Als man nun Natriumnitrit auf Natriumsulfid einwirken liess, fand in Abwesenheit von Eisen bei

Temperaturen unter 360° folgende Reaktion statt: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHO} + \text{NH}_3$; nebenher ging noch die Reaktion, $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaHO} + 2\text{N}$. Bei Gegenwart von Eisen finden dieselben Reaktionen, aber bei beträchtlich niedrigeren Temperaturen statt. Natriumnitrit und Natriumsulfit in dem Atomverhältnisse 2NaNO_2 auf $3\text{Na}_2\text{SO}_3$ wirken in Abwesenheit von Eisen erst bei Temperaturen über 360° (so hoch man in Gefässen aus gutem Glase gehen konnte) auf einander ein, jedoch nur langsam. Die Oxydation des Sulfites zu Sulfat erfolgt in der Weise, dass etwa 75 pCt. unter Entbindung von Stickstoff, etwa 25 pCt. unter Bildung von Ammoniak oxydirt werden. In eisernen Schalen beginnt die Oxydation früher und verläuft rascher und vollständiger; fast alles Nitrit giebt dabei den Stickstoff als solchen frei. — Thiosulfat und Aetznatron zerlegen sich bei 200° nach der Gleichung: $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nitrit wirkt auf Thiosulfat in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur wie auf ein Gemenge von Sulfid und Sulfit nach der Gleichung: $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{NaHO} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 6\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_3$. Nebenbei findet auch Oxydation unter Bildung von Stickstoff statt. — Sulfit wird durch Salpeter schon bei ziemlich niedriger Temperatur zu Sulfat oxydirt, wenn genügend Salpeter vorhanden ist um die Oxydation unter Bildung von Nitrit zu vollenden. Ist überschüssiger Salpeter nicht vorhanden, so verläuft bei hoher Temperatur die Oxydation nach folgenden zwei Gleichungen: $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHO} + 2\text{N}$ und $4\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHO} + \text{NH}_3$. Eisen beschleunigt die Reaktion. Auf Thiosulfat wirkt Salpeter wie auf ein Gemisch von Sulfid und Sulfit. — Bezüglich der analytischen Methoden und deren Combinationen, durch welche die verschiedenen Verbindungen in den Gemischen bei dieser Arbeit quantitativ bestimmt worden sind, muss auf das Original verwiesen werden. — Mehrere Analysen von Fabrikprodukten von der Darstellung des Aetznatrons werden mitgeteilt.

Schertel.

Ueber Brom- und Jodmagnesium von Otto Lerch (*Journ. prakt. Chem.* (2) 28, 338—356). Durch direkte Vereinigung der Elemente kann Brommagnesium nach des Verfassers Beobachtung nur dann erhalten werden, wenn Bromdampf auf stark erhitztes Magnesium wirkt. Verfasser erhitzt eine unten zugeschmolzene, etwa 200 mm lange, sehr schwer schmelzbare Glasröhre, welche Magnesium in erbsengrossen Stücken enthält, an dem unteren Theile mit der Gebläseflamme und leitet Bromdampf vorsichtig bis zur Glutstelle. Die ungemein heftige Reaktion erhöht die Temperatur zur Weissglut und verläuft unter prachtvoller Flammenercheinung; das Magnesiummetall schwimmt bei der Reaktion auf dem geschmolzenen Bromide. Das

Bromid ist auf dem Bruche blätterig krystallinisch, wachsglänzend und von weisser Farbe; es schmilzt bei höherer Temperatur als das Chlorid zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher durch den Luftsauerstoff leicht Brom ausgeschieden wird. An der Luft zerfliesst es, mit geringen Mengen Wassers bildet es ein krystallisches Hydrat. Durch Eindampfen einer mit überschüssigem Bromammonium versetzten concentrirten Lösung von Brommagnesiumhydrat und Schmelzen in einer knieförmig gebogenen Glasröhre wird gleichfalls Brommagnesium dargestellt, ebenso durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Chlor-magnesium mit Bromammonium. — Jodmagnesium. In der Glasröhre erhitztes Magnesium wird nach und nach mit kleinen Mengen Jod beworfen. Die Reaction erfolgt erst beim Schmelzen unter brillanter Feuererscheinung. Die Oxydation des Jodmagnesiums erfolgt so leicht, dass das Rohr mit einem Glasstöpsel möglichst dicht zu schliessen ist. Das Jodmagnesium ist dem Chloride und Bromide äusserlich ähnlich, aber schwerer schmelzend. In reinem Zustande ist es schneeweiss, wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodausscheidung zersetzt. In Wasser wird es unter Zischen zu Hydrat; in Alkohol, Aether und Holzgeist ist es löslich. Auch durch Zersetzung des mit überschüssigem Jodammonium versetzten Ammoniumdoppelsalzes oder durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorides mit Jodammonium wird es erhalten. — Brommagnesiumhydrat wurde durch die Reaction von Brom und Wasser auf pulverförmiges Magnesium in Lösung erhalten, während ein krystallisches basisches Salz ungelöst blieb. Gleichzeitig entsteht unterbromigsaurer Magnesia. Das Brommagnesiumhydrat krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, grossen prismatischen Krystallnadeln $MgBr_2 + 6H_2O$. — Jodmagnesiumhydrat wurde ähnlich wie die vorige Verbindung dargestellt und dabei die entsprechenden Produkte erhalten. Aus der über Schwefelsäure concentrirten Lösung scheiden sich breite prismatische, farblose Nadeln von $MgJ_2 + 8H_2O$ ab. — Brommagnesiumbromkalium. Von Löwig ist eine Verbindung $2(KBr)MgBr_2 \cdot 6aq$ beschrieben worden. Nach des Verfassers Versuchen ist dieses Salz nur das mit Bromkalium vermischte, dem Carnallit entsprechende Doppelsalz, $KBr + MgBr_2 + 6H_2O$, welches durch Krystallisation von Bromkalium mit überschüssigem Brommagnesium gewonnen wird. — Bromammoniumbrommagnesium krystallisirt in Säulen; seine Zusammensetzung entspricht dem Doppelsalze. — Jodmagnesiumjodkalium. Wird die Mischung der beiden constituirenden Salze, in welcher das Jodmagnesium vorherrscht, über Schwefelsäure concentrirt, so scheiden sich anfangs Gemenge, dann aber Säulen des Doppelsalzes, $KJ + MgJ_2 + 6H_2O$, aus. — Das Jodammoniumjodmagnesium krystallisirt in Prismen von der Zusammensetzung $NH_4J + MgJ_2 + 6H_2O$. — Verfasser glaubt, dass das dem Carnallit

entsprechende Bromdoppelsalz der Träger des Broms in den Stassfurter Abraumsalzen sei.

Schertel.

Ueber Cadmiumjodid von F. W. Clarke und E. A. Kebler (*Amer. Chem. Journ.* V, 235—240). Das spezifische Gewicht des Jodeadmiums ist von Bödecker = 4.576 und von Fullerton = 5.9789 bestimmt worden. Cadmiumjodid, dargestellt entweder durch Erhitzen äquivalenter Mengen der beiden Bestandtheile in geschlossenen, vorher luftleer gemachter Röhren, oder durch Digestion von Jod und Cadmium unter Wasser oder durch doppelte Zersetzung von Cadmiumsulfat und Jodkalium, Abdampfen der gemischten Salze und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol zeigte die spezifischen Gewichte 5.543—5.660. Wurde jedoch kohlen-saures Cadmiumoxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst, und die braune Lösung durch Cadmiumspäne entfärbt, so erhielten die Verfasser einmal ein Salz vom spezifischen Gewichte 4.612; ein anderes Mal aber wieder Salze vom spezifischen Gewicht 5.610—5.675. Metallisches Cadmium, in Jodwasserstoff gelöst, lieferte ein reines Jodid von 4.688 spezifischem Gewicht; als dasselbe Präparat bei 50° getrocknet wurde, nahm es eine silbergraue Farbe an und das spezifische Gewicht stieg auf 5.141, nach wiederholtem Erhitzen auf 50° bis 5.545. — Die dichtere (α)-Modifikation stellt eine Verbindung von Jod und Cadmium dar, ohne Aenderung der Volumen, während die Bildung der zweiten (β)-Modifikation von beträchtlicher Expansion begleitet ist. Das (α)-Cadmiumjodid ist weiss und erleidet auch bei 250° noch keinen Gewichtsverlust, das (β)-Salz ist von bräunlicher Farbe und verliert bereits bei 40° an Gewicht. Das Molekularvolum des α -Salzes ist 64.8, des β -Salzes 79.2. Ein Verfahren, welches das β -Salz mit Sicherheit liefert, ist von den Verfassern nicht aufgefunden worden. — Zinn bildet wenigstens zwei allotropische Jodide, über welche die Verfasser noch berichten werden.

Schertel.

Ueber Phosphoriridium und Phosphorplatin von F. W. Clarke und O. T. Joslin (*Amer. Chem. Journ.* V, 231—235). Ein Osmiumiridium vom spezifischen Gewicht 19.182 und mit 15.38 pCt. Osmium gab, nach Hollands Verfahren unter Phosphorzusatz geschmolzen (siehe *diese Berichte* XV, 1190) ein Produkt vom spezifischen Gewicht 13.768 mit 6.95 pCt. Osmium und 7.09 pCt. Phosphor, in welchem wahrscheinlich die Verbindung Ir_2P bestand. Wurde zu weissglühendem Platin Phosphor gegeben, so trat augenblicklich Schmelzung ein und ein glänzender, silberweisser, spröder Regulus entstand, welcher 20.79 pCt. Phosphor und 79.21 pCt. Platin enthielt. Königswasser löste nur einen Theil der Verbindung, der rückständige Theil, welcher durch das Reagens nicht angreifbar ist, besteht aus

einem Phospide von der Formel PtP ; im gelösten Theile war etwa 1 Atom Platin auf 2 Atome Phosphor enthalten. Wurde das Schmelzprodukt in der Muffel geröstet, bis kein Gewichtverlust mehr eintrat, so erhielt man ein hämmerbares, in Königswasser leicht lösliches Produkt mit 7.36 pCt. Phosphor genau entsprechend der Formel Pt_2P .

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber das Golddoppelsalz des Trimethylamins von C. E. Zay (*Gazz. chim.* XIII, 420). Das krystallinische, chromgelbe Salz hat die Formel $(CH_3)_3N, HCl + AuCl_3$.

Dübner.

Ueber Hexamethylenamin von L. Pratesi (*Gazz. chim.* XIII, 437). Das aus einer wässrigen Lösung von Hexamethylenamin durch Silbernitrat gefällte Silbersalz hat die Zusammensetzung $2C_6H_{12}N_4, 3AgNO_3$.

Dübner.

Ueber einige Bromsubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens von Richard Anschütz (*Ann.* 221, 133—157). Die Siedepunkte und specifischen Gewichte, bezogen auf Wasser von 4°, von folgenden gebrannten Aethanen sind vom Verfasser gefunden worden:

Aethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2Br$, Sdp. 129.5° (745 mm), $d_{20} = 2.1785$,
 Aethylidenbromid, $CH_3 \cdot CHBr_2$, Sdp. 110.5° (760 mm), $d_{21.5} = 2.0822$,
 Vinyltribromid, $CH_2Br \cdot CHBr_2$, Sdp. 187° (751 mm), $d_{17.5} = 2.6189$,
 „ „ „ „ 73° (11.5 mm), $d_{21.5} = 2.6107$,
 „ „ „ „ 83° (18 mm), $d_{17.5} = 2.9708$,
 Acetylentetrabromid, $CHBr_2 \cdot CHBr_2$, Sdp. 114° (12 mm), $d_{21.5} = 2.9629$,
 Acetylidentetrabromid, $CH_2Br \cdot CBr_3$, Sdp. 103.5°
 (13.5 mm), $d_{17.5} = 2.9292$,
 $d_{21.5} = 2.9216$.

Die beiden Tetrabromäthane spalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Brom und Bromwasserstoff ab.

Vinylbromid, $CH_2 \cdot CHBr$, Sdp. 16° (750 mm), $d_{11} = 1.5286$,
 Acetylendibromid, $CHBr \cdot CHBr$, Sdp. 110° (753.6 mm), $d_{17.5} = 2.2714$,
 Acetylidendibromid, $CH_2 \cdot CBr_2$, Sdp. 91° (754 mm), $d_{20.6} = 2.1780$.

Bei dem Acetylentetrabromid giebt die Bestimmung des specifischen Gewichtes am sichersten Aufschluss über die Reinheit der Substanz. — Das Dibromäthylen, aus welchem Demole den Uebergang in Bromacetylbromid durch Sauerstoffabsorption beobachtet hat, hat die unsymmetrische Formel (vergl. auch *diese Berichte* XII, 2073).

Pinner.

Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Holzes bei niedrigerer Temperatur von C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 5, 256—263). Verfasser untersuchte rohen Holzgeist, und zwar war die erste Portion (a) entnommen beim Beginn der Destillation, die zweite (b) nach dem Absieden mehrerer hundert Gallonen, und die dritte (c), als die Destillation des Methylalkohols tüchtig vorgeschritten war. Es ergab sich hoher Procentgehalt von Aethylaldehyd in a, von Methylacetat in a und b und von Methylalkohol in c; ferner Anwesenheit von Dimethylacetat, geringer Procentgehalt an Aceton. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Chlortribrompropionsäure durch Alkalihydrate von C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 5, 255—256). Die genannte Säure (Mabery und Weber, *diese Berichte* XV, 1756) zerfällt durch längere Einwirkung von Baryumhydrat in Kohlensäure, Brombaryum und Chlordibromäthylen, denn beim Einleiten der flüchtigen Produkte in Bromwasser entsteht Chlortetrabromäthan, Schmp. 33°, welches wahrscheinlich identisch mit der von Wallach und Bischof (*diese Berichte* XII, 58) erhaltenen Verbindung $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr}_2$.

In Anbetracht der Analogie zwischen Chlorbromacrylsäure, aus welcher Chlortribrompropionsäure bereitet wurde, und β -Dibromacrylsäure, besitzt die erstere wahrscheinlich die Constitution $\text{CBrCl} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Gabriel.

Ueber einige substituirte Acryl- und Propionsäuren von C. F. Mabery und F. C. Robinson (*Amer. chem. Journ.* 5, 251—255). β -Dibromacrylsäure addirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 100° Brom, wenn man die betreffende Mischung 1—2 Stunden im geschlossenen Rohr digerirt. Die entstandene Tetrabrompropionsäure wird durch Abpressen und Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gereinigt, bildet schiefe Prismen und schmilzt bei 118—120°. Das Baryumsalz, $(\text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2)\text{Ba} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?), stellt flache, sehr leicht wasserlösliche Prismen dar; das Calciumsalz (Prismen) enthält 1, das Kaliumsalz 2 Moleküle H_2O (Nadeln). Das Baryumsalz zerfällt durch siedendes Wasser in Baryumbromid, Kohlensäure und ein Oel, gewiss Tribromäthylen, da es in Brom geleitet Pentabromäthan, Schmp. 53°, liefert. Mit alkoholischem Kali in der Kälte stehen gelassen, verwandelt sich die Tetrabrompropionsäure in Tribromacrylsäure vom Schmelzpunkt 118°. — Wenn der β -Dibromacrylsäure die Formel $\text{CBr}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zukommt (vergl. H. B. Hill, *diese Berichte* XVI, 80) hat die obige Tetrabrompropionsäure die Struktur $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$; erstere addirt Chlor ebenfalls erst in der Wärme, dagegen gab die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unbefriedigende Resultate. Versuche, aus Brompro-

piolsäure durch Chlorbrom Additionsprodukte zu erzielen, führten zu keinem Resultat, dagegen ward durch Chlor (in bei 0° gesättigter Chloroformlösung) Bromdichloracrylsäure erhalten. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure in wässriger Lösung von G. Bizzio (*Gazz. chim.* XIII, 381). Döbner.

Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols von Aug. Kekulé (*Ann.* 221, 230—260). Die zuerst von Gruber (*diese Berichte* XII, 514) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, dann von Barth (*diese Berichte* XIV, 524) bei gleicher Behandlung des Brenzcatechins, schliesslich von Herzig (*diese Berichte* XVI, 420) aus Guajacol mittelst salpetriger Säure erhaltene sogenannte Carboxytartronsäure, deren Natriumsalz, $C_1H_2Na_2O_7 + 3H_2O$, in Wasser fast unlöslich ist und die allgemein, wie schon ihr Name es ausdrückt, als Oxymethintricarbonsäure, $C(OH)(CO_2H)_3$, aufgefasst wurde, so dass ihre Entstehung aus Brenzcatechin als Beweis gegen die von Kekulé angenommene, ringförmige Bindung der Benzolkohlenstoffe betrachtet worden ist, besitzt nach den eingehenden Untersuchungen des Verfassers gar nicht die ihr zugeschriebene Constitution, sondern ist eine Dioxyweinsäure, entweder $CO_2H.CO.CO_2H$ oder wahrscheinlicher $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$. Sie geht nämlich durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in ein Gemenge von inaktiver Weinsäure und Traubensäure über und kann ebenso durch Oxydation der Weinsäure erhalten werden. Man führt Weinsäure durch Salpetersäure und Schwefelsäure in sogenannte Nitroweinsäure über und lässt diese in ätherischer Lösung durch Zusatz von etwas Salpetrigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen. Die entsprechende Dioxyweinsäure schüttelt man mit Wasser aus und fällt durch Soda das wenig lösliche Natronsalz. Dieses Natronsalz ist übrigens $C_4Na_2O_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ oder $C_4H_4Na_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt, verliert unter 100° nur äusserst langsam das Wasser und beginnt schon, wie es scheint, ehe es noch ganz wasserfrei geworden ist, sich unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen. Die Säure muss deshalb statt Carboxytartronsäure Dioxyweinsäure genannt werden. Pinner.

Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Stärkemehl von F. Allihn (*Ztschr. Bzweckind. Dtsch. Reich.* 1883, 786—791). Verfasser hat die verzuckernde Wirkung von Salzsäuren verschiedener Concentration (10, 5, $3\frac{1}{3}$, 2, $1\frac{1}{3}$ pCt.) auf Stärkemehl verglichen und die besten Resultate mit 2procentiger Säure erreicht. 100 ccm der letzteren verwandeln in $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedehitze und ohne Druck 12 g lufttrockener Stärke bis zu 95 pCt. in Traubenzucker. Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde mittelst Chlorchromsäure von A. Etard (*Compt. rend.* 97, 909). Verfasser hat vor längerer Zeit gefunden, dass Chlorchromsäure mit Kohlenwasserstoffen (XCH_3) bei Abwesenheit von Wasser sich zu Verbindungen $XCH(O\text{CrCl}_2\text{OH})_2$ vereinigt und dass diese Verbindungen durch Wasser in Chromsäure und Aldehyde sich zerlegen. Die Ausbeute an Aldehyd ist meist fast die von der Theorie verlangte. Nun haben Paternò und Seichilone versucht, aus Cymol nach dieser Methode einen Aldehyd zu bereiten, haben aber kein greifbares Resultat erhalten können. Gleichwohl hält Verfasser seine früheren Angaben aufrecht und macht darauf aufmerksam, dass die Cymole nicht nur verschiedene isomere Verbindungen, $C_{10}H_{14}$, enthalten, sondern noch gesättigte Kohlenwasserstoffe und Terpene, und dass er früher aus Cymol zwei Aldehyde erhalten hätte, einen festen, bei 80° schmelzenden und einen flüssigen, bei 220° siedenden, die sich an der Luft zu zwei Cuminsäuren vom Schmelzpunkt 51° und 128° oxydirten. Jetzt hat er nach derselben Methode aus Mesitylen einen Aldehyd, ein nach Campher riechendes und bei $220\text{--}222^\circ$ siedendes Oel dargestellt, der sich leicht zu Mesitylensäure oxydirt und aus Amyltoluol (Gemenge von *o*- und *p*-Verbindung) ein Aldehydgemisch, welches von $230\text{--}245^\circ$ siedete. — Phenetol, *o*- und *p*-Kresol geben mit Chlorchromsäure Verbindungen, die durch Wasser zu in Alkalien löslichen, in Säuren unlöslichen Substanzen zersetzt werden. Die so aus dem Phenetol erhaltene Verbindung besass die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$, während Orthokresol die Verbindung $C_7H_6O_3$ und Parakresol die Substanz $C_{14}H_{10}O_3$ lieferte. Pinner.

Ueber eine *p*-Bromtoluoldisulfosäure von O. Kornatzki (*Ann.* 221, 191—202). Leitet man in eine Auflösung von *p*-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure Schwefelsäureanhydrid, so entsteht eine Disulfosäure des Bromtoluols. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, ist eine sehr zerfliessliche, blumenkohlartige Krystallmasse, das Kaliumsalz ($1H_2O$) bildet leicht lösliche, rhombische Prismen, das Baryumsalz ($5H_2O$) in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen oder Tafeln, das Bleisalz ($2H_2O$) leicht lösliche Nadeln, das Chlorür rhombische, bei 99° schmelzende Tafeln, das Amid oberhalb 260° schmelzende Krystalle. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird die Disulfosäure zersetzt in Schwefelsäure, Bromdisulfobenzoësäure, Dibromnitrotoluolsulfosäure und Nitrotoluoldisulfosäure, die zuerst durch die Barytsalze, wobei das Salz der Bromdisulfobenzoësäure zuerst auskrystallisirt und dann durch die Kaliumsalze, von denen das dibromnitrotoluolsulfosaure Salz in Alkohol löslich ist, getrennt wurden. — Das Kaliumsalz der Bromdisulfobenzoësäure, $C_6H_2Br(SO_3K)_2CO_2K + H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Tüfel-

chen, das Baryumsalz ($12\text{H}_2\text{O}$) glasglänzende, sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser lösliche Tafeln; das Chlorür schmilzt bei 151° , das Amid oberhalb 250° . — Das Kaliumsalz der Dibromnitrotoluolsulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, bildet leicht lösliche Warzen, das Baryumsalz ($3.5\text{H}_2\text{O}$) dünne, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Blättchen. Das Kaliumsalz der Nitrotoluoldisulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2$, bildet schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln. Die aus diesem Salz dargestellte Amidotoluoldisulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in gelblichen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslichen Prismen. — Aus der Bromtoluoldisulfosäure wurde mittelst Natriumamalgam das Brom eliminirt und so eine Toluoldisulfosäure erhalten, deren Kaliumsalz (wasserfrei) sehr leicht lösliche Blättchen und deren Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) äusserst leicht lösliche Nadeln bildet, deren Chlorür bei 86.5° und deren Amid oberhalb 260° schmilzt. Die aus der Toluoldisulfosäure dargestellte Nitrotoluoldisulfosäure scheint mit der oben erwähnten identisch zu sein, ihr Kaliumsalz ist wasserfrei, ihr Baryumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$. — Die Toluoldisulfosäure ist verschieden von den drei bis jetzt bekannten Disulfosäuren des Toluols.

Pinner.

Ueber einige Azotoluoldisulfosäuren von O. Kornatzki (*Ann.* 221, 179—191). Durch Oxydation der entsprechenden Amidoverbindungen mit Kaliumpermanganat sind folgende Azoverbindungen vom Verfasser dargestellt worden. 1) *o*-Azotoluoldi-*p*-sulfosäure, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{N}_2$, identisch mit der von Neale aus *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure dargestellten Azosäure. Das Baryumsalz enthält $4\text{H}_2\text{O}$. 2) *p*-Azotoluoldi-*o*-sulfosäure, identisch mit der von Neale aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure bereiteten Säure. 3) *p*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure wird nur in geringer Ausbeute erhalten. Das Baryumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$. 4) *o*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure. Die freie Säure bildet leicht lösliche, rothe Tafeln, das Kaliumsalz ist wasserfrei und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, das Baryumsalz enthält $1\text{H}_2\text{O}$ und ist auch in heissem Wasser schwer löslich, das Calciumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$ und ist in heissem Wasser ziemlich löslich, ebenso das Bleisalz, welches $1\text{H}_2\text{O}$ enthält. Das Chlorür (dunkelrothe, lange Nadeln) schmilzt bei 218° , das Amid (rhombische Tafeln) oberhalb 250° . 5) Dibrom-*p*-azotoluoldi-*o*-sulfosäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$, aus der Bromamidotoluolsulfosäure von Janssen (*Ann.* 172, 234) bereitet, bildet als freie Säure rothe, sehr leicht lösliche Tafeln; ihr Kaliumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist schwer in kaltem Wasser, ihr Baryumsalz ($5\text{H}_2\text{O}$) sehr schwer auch in kochendem Wasser, ihr Calciumsalz ($4.5\text{H}_2\text{O}$) ist schwer, ihr Bleisalz ($5\text{H}_2\text{O}$) kaum in Wasser löslich. Ihr Chlorür schmilzt bei 226° , ihr Amid

oberhalb 260°. 6) Tetrabrom-*o*-azotoluoldi-*p*-sulfosäure, $C_{14}H_{10}Br_4N_2S_2O_6$, bildet in freiem Zustande blutrothe, sehr leicht lösliche Blättchen. Ihr Kaliumsalz ($2H_2O$) ist in kaltem Wasser sehr schwer, ihr Baryumsalz ($9H_2O$) in heissem Wasser sehr schwer, ihr Calciumsalz ($8H_2O$) in heissem Wasser leicht, ihr Bleisalz ($9H_2O$) kaum in Wasser löslich. Das Chlorür zersetzt sich bei 243°, das Amid ist ein kaum krystallinisches Pulver. Pinner.

Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol von G. Errera (*Gazz. chim.* XIII, 421). Vorläufige Mittheilung.

Ueber das *m*-Isocymidin von Werner Kelbe und Constantin Warth (*Ann.* 221, 157—178). Die Verfasser haben das früher von Kelbe aus Harzessenz isolirte Isocymol nitriert und amidirt und aus dem Amidocymol eine grössere Reihe von Derivaten hergestellt. Das Nitroisocymol geht zum grössten Theil bei 255—265° über, zersetzt sich aber bei der Destillation. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert es eine von den beiden bekannten verschiedene Nitrotoluylsäure, welche bei 214° schmelzende Nadeln bildet und deren Baryumsalz wasserfrei und sehr leicht in Wasser löslich ist. Das durch Reduktion des Nitrocymols erhaltene Amidocymol, *m*-Isocymidin, $C_{10}H_{13}NH_2$, mit Hülfe seiner Benzoylverbindung im reinen Zustande dargestellt, siedet bei 232—233°, färbt sich an der Luft und giebt ein sehr leicht zersetzliches Platinsalz. Sein neutrales Sulfat ist schwer löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; ebenso das saure Oxalat (das neutrale Oxalat ist aus den beiden Componenten gar nicht zu erhalten). Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{13}NHC_2H_5O$, bildet dünne, bei 118° schmelzende Blättchen, die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{13}NHC_7H_5O$, feine bei 165° schmelzende Nadeln. Letztere liefert leicht ein Nitroprodukt, $C_{10}H_{12}(NO_2)NHC_7H_5O$, welches aus Alkohol in feinen, bei 177° schmelzenden Nadeln krystallisirt; sie lässt sich nur schwer bromiren und wird durch Oxydation in Benzoyl-*m*-amidotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \cdot NHC_7H_5O$, übergeführt. Mittelst Phtalsäureanhydrid wurde aus dem Isocymidin die Phtalylverbindung, $C_{10}H_{13}N(CO)_2C_6H_4$, in bei 145° schmelzenden Nadeln erhalten und daraus durch Nitriren das Nitroprodukt $C_{10}H_{12}NO_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$ in gelblichen, bei 167° schmelzenden Nadeln gewonnen. — Durch Einwirkung von Chloroform auf eine Lösung von Isocymidin in alkoholischer Kalilauge wurde das Isocyminylcarbylamin, $C_{10}H_{13}NC$, als eine bei 152—162° unter starker Zersetzung siedende, in verdünntem Zustand unangenehm, in concentrirtem Zustande nach Anis riechende Flüssigkeit gewonnen. — Aus schwefelsaurem Isocymidin und cyansaurem Kali wurde Isocyminylharnstoff, $C_{10}H_{13}NH \cdot CO \cdot NH_2$, in feinen bei 176° schmelzenden Nadeln gewonnen, aus Phosgen und Cymidin der Diisocyminylharnstoff,

$(C_{10}H_{13}NH)_2CO$, in farblosen Nadeln, aus Chlorkohlensäureäther und Cymidin das Isocyminyurethan, $C_{10}H_{13}NH \cdot CO_2C_2H_5$, in feinen bei 229° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Erhitzen von Cymidin mit Schwefelkohlenstoff wurde Diisocyminythioharnstoff, $(C_{10}H_{13}NH)_2CS$, in bei 160° schmelzenden Nadeln gewonnen, woraus jedoch nach der Methode von Eisenberg (*diese Berichte* XV, 1011) kein Senföl bereitet werden konnte. Durch Erwärmen von Cymidin mit Aethylsenföl konnten die Verfasser den Isocyminyläthylthioharnstoff, $C_{10}H_{13}NH \cdot CS \cdot NH_2C_2H_5$, nur als gummiartige Masse gewinnen, sie verwandelten daher denselben durch Kochen mit Bleioxyd und Ammoniak in das Guanidin, das aber gleichfalls nicht krystallisirt, weshalb sie letzteres mittelst Benzoylchlorid in Tribenzoylisocyminyläthylguanidin, $C(NC_7H_5O) \cdot N(C_{10}H_{13})(C_7H_5O) \cdot N(C_2H_5)(C_7H_5O)$, farblose, bei 165° schmelzende Nadeln verwandelten. — Nitroisocymidin, $C_{10}H_{12}(NO_2)NH_2$, wurde durch Zersetzen des nitrirten Phtalylisocymidins durch Salzsäure bei 180° (die Benzoylverbindung konnte nicht zerlegt werden) als nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit erhalten. Endlich wurde noch aus Cymidin und rauchender Schwefelsäure die Isocymidinsulfosäure, $C_{10}H_{12} \cdot (SO_3H)NH_2$, in dünnen, sehr leicht löslichen Nadeln und deren Baryumsalz in sehr leicht löslichen, wasserfreien, grossen Nadelsternen erhalten.

Pinner.

Ueber das Verhalten der Amide einiger Sulfosäuren gegen salpetrige Säure von H. Limpricht (*Ann.* 221, 203—215). Da salpetrige Säure auf die Sulfamide der aromatischen Verbindungen nur dann reagirt, wenn freie Säure, z. B. Salpetersäure, zugegen ist, indem alsdann unter Stickstoffentwicklung die Sulfosäure regenerirt wird, wenn dagegen die Sulfamide nur in Wasser oder Weingeist vertheilt sind, die salpetrige Säure gar nicht einwirkt, hat Verfasser im Verein mit mehreren Schülern die Wirkung der Säure auf die Sulfamide mehrerer Amidverbindungen studirt.

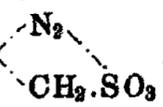
Das *m*-Amidobenzolsulfamid, $C_6H_4NH_2 \cdot SO_2NH_2$, welches in glänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt und gut krystallisirende Salze liefert (das Chlorhydrat bildet bei 235° unter beginnender Zersetzung schmelzende Nadelbüschel), giebt in absolutem Alkohol vertheilt mit HNO_2 eine nicht weiter untersuchte orangefarbene Diazoverbindung, mit wenig Salpetersäure versetzt eine Diazoverbindung als orangegelbes Pulver, das zuweilen in heissem Wasser unter Gasentwicklung vollständig, zuweilen aber nur theilweise sich löste. Die lösliche Verbindung ist $C_6H_4(SO_2NH_2)N_2 \cdot NO_2$, orangegelbe, verpuffende Nadeln, die beim Kochen mit Wasser Stickgas entwickeln und ebenso durch absoluten Alkohol unter erhöhtem Druck in Benzolsulfamid, dessen Schmelzpunkt zu 156° gefunden

wurde, zersetzt werden. Die unlösliche Verbindung erwies sich als $C_6H_4(SO_2NH_2) \cdot N_2 \cdot NHC_6H_4 \cdot (SO_2NH_2)$ und ist ein gelbes, bei 183° unter beginnender Zersetzung schmelzendes, nicht verpuffendes Krystallpulver, das durch Säuren leicht zersetzt wird, z. B. durch Salzsäure in *m*-Chlorbenzolsulfamid (bei 148° schmelzende Tafeln) und Amidobenzolsulfamid.

Das *p*-Amidotoluol-*o*-sulfamid, welches seidenglänzende, bei 164° schmelzende Blättchen oder Nadeln bildet und ein in weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat liefert, giebt in alkoholischer Lösung mit HNO_3 ein gelbes, amorphes, nicht verpuffendes Pulver, in salpetersaurer Lösung sofort Zersetzungsprodukte, in salzsaurer Lösung *p*-Chlortoluol-*o*-sulfamid, $C_7H_6Cl(SO_2NH_2)$, bei 138° schmelzende Nadeln.

Das *o*-Amidotoluol-*p*-sulfamid, $C_7H_6NH_2 \cdot SO_2NH_2$ (bei 184° schmelzende Säulen), dessen Chlorhydrat (lange Nadeln) bei 240° schmilzt, giebt in Alkohol vertheilt mit HNO_3 die Diazoverbindung $C_7H_6(SO_2NH_2)N_2 \cdot NHC_7H_6(SO_2NH_2)$, welche beim Erhitzen detonirt, nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren zersetzt wird. So liefert es mit Salzsäure neben Amidotoluolsulfamid *o*-Chlortoluol-*p*-sulfamid, $C_7H_6ClSO_2NH_2$ (bei 135° schmelzende Blättchen), aus welchem die Sulfosäure als braunes Oel erhalten wurde, deren Kalium- und Baryumsalz wasserfrei sind und deren Chlorür ein nicht krystallisirendes Oel ist. Aus dem *o*-Amidotoluolsulfamid wurde einmal aus salpetersaurer Lösung eine Diazoverbindung gewonnen, welche durch Kochen mit Weingeist zersetzt eine Substanz lieferte, deren Baryumsalz dargestellt wurde und die als $[C_7H_6(OC_2H_5)SO_2]_2Ba + 3H_2O$ angesprochen wird.

Pinner.

Ueber die Benzylsulfonsäure von G. Mohr (*Ann.* 221, 215 bis 229). Benzylsulfonsäure, aus Benzylchlorid mittelst neutralen schwefligsauren Natriums dargestellt, liefert beim Nitriren zwei *p*- und *o*-Nitrobenzylsulfosäuren, deren Trennung nicht gelang. Das aus dem Gemenge dargestellte Nitrobenzylsulfonchlorür ist ein gelbes Oel, das beim Erhitzen in SO_2 und in Nitrobenzylchlorid sich zersetzt. Auch das aus dem Chlorür bereitete Amid konnte nicht in die beiden Gemengtheile zerlegt werden. Da die Paraverbindung in weit überwiegender Menge entsteht, wurde die Nitrobenzylsulfonsäure durch Schwefelammonium reducirt und nur der zuerst auskrystallisirende Theil, die *p*-Amidobenzylsulfonsäure, weiter untersucht. Das Kaliumsalz ($2\frac{1}{2} H_2O$) ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich, ebenso das Baryumsalz ($8 H_2O$) und das Bleisalz. Durch salpetrige Säure wird die mit Wasser, nicht aber die mit Alkohol übergossene Sulfosäure in die Diazoverbindung, C_6H_4 , übergeführt, welche

durch Zusatz von absolutem Alkohol in farblosen Prismen ausfällt. Beim Kochen mit Wasser geht sie in *p*-Oxybenzylsulfonsäure über, welche zerfliesslich ist und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid blauviolette Färbung giebt. Ihr Kaliumsalz ($\frac{1}{2}$ H₂O) ist leicht in Wasser löslich, desgleichen ihr Baryumsalz (7.5 H₂O). Die aus der Diazoverbindung dargestellte Brombenzylsulfonsäure ist ein Syrup, ihr Baryumsalz (1.5 H₂O) bildet farblose Tafeln. Durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol unter Ueberdruck entsteht Oxäthylbenzylsulfonsäure, C₆H₄(OC₂H₅).CH₂SO₃H, deren Baryumsalz (2 H₂O) und deren Kaliumsalz in Warzen krystallisiren. Ferner wurde aus der Amidobenzylsulfonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die *p*-Azobenzylsulfonsäure, C₆H₄CH₂SO₃N₂.C₆H₄.CH₂SO₃H, dargestellt, deren Kaliumsalz ($\frac{1}{2}$ H₂O) orange-farbene Blättchen bildet, deren Baryumsalz (1.5 H₂O) ein sehr schwer löslicher, deren Silbersalz (1 H₂O) ein in heissem Wasser ziemlich löslicher, und deren Bleisalz ein kaum löslicher Niederschlag ist. Ihr Chlorür bildet bei 149° schmelzende Blättchen.

Beim Nitriren der Benzylsulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht nur eine Dinitrobenzylsulfonsäure. Das Kaliumsalz derselben (wasserfrei) ist äusserst leicht, das Baryumsalz (4 H₂O) ist leicht, das Bleisalz (4 H₂O) ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. — Amidonitrobenzylsulfonsäure entsteht aus der Dinitroverbindung durch Schwefelammonium und ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich. Das Kaliumsalz (wasserfrei) bildet purpurrothe, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Krystalle, das Baryumsalz (2 H₂O) ist leicht in Wasser löslich. Diamidobenzylsulfonsäure, ebenfalls mittelst Schwefelammonium dargestellt und mittelst Eisessig gefällt, bildet fast farblose Nadelbüschel, die sowohl in Säuren wie in Alkalien leicht löslich sind.

Plauer.

Ueber einige *p*-Brombenzylverbindungen von C. Loring Jackson und G. T. Hartshorn (*Amer. chem. Journ.* 5, 264–270). *p*-Brombenzylsulfonsäure, Br. C₆H₄.CH₂.SO₃H, durch Erhitzen von *p*-Brombenzylbromid mit Natriumsulfit entstehend, bildet ein wasserfreies Kaliumsalz in kleinen Plättchen, welche sich in Wasser (18°) zu 6.15–6.25 pCt. und in Alkohol ebenfalls nur wenig lösen. Auch das Kalksalz (Platten) und das Bleisalz (Nadelgruppen, löslich zu 2 pCt. bei 18°) sind wasserfrei, das Baryumsalz (Nadelgruppen, löslich zu 40.5 pCt. bei 18°) enthält 1 Molekül Wasser. Das Säurechlorid, Br. C₇H₆.SO₂Cl, bildet kleine Prismen vom Schmelzpunkt 115°, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht in kaltem Benzol und Aether. *p*-Brombenzylsulfid, (Br. C₇H₆)₂S, aus dem Bromid und Natriumsulfid, schmilzt bei 58°, riecht nicht gerade hässlich, bildet grosse,

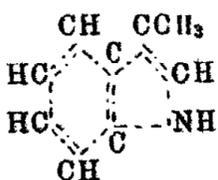
dünne Tafeln und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie das obige Säurechlorid; durch Oxydation mit Chromsäure geht das Sulfid in *p*-Brombenzylsulfon über, welches weisse Nadeln darstellt, schwach, nicht hässlich riecht, bei 189° schmilzt und ähnliches Verhalten, wie das obige Säurechlorid, gegen Lösungsmittel zeigt, aber in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. *p*-Brombenzylmercaptan (aus dem Bromid und Kaliumsulfhydrat) riecht hässlich, schmilzt bei 25° (?), löst sich leicht in den üblichen Mitteln, ausgenommen Wasser und Eisessig, und geht an der Luft in das Disulfid, Schmelzpunkt 87 bis 88°, über, welches weisse, radial angeordnete Nadeln darstellt, nicht unangenehm riecht, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in kaltem Eisessig, aber in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Das Mercaptid, $(Br. C_7H_6S)_2Hg$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in federartigen, perlmutterglänzenden Massen.

Gabriel.

Ueber einige Reduktionen mit Zink und Ammoniak von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 5, 282—286). Wenn man die Reduktion des *p*-Nitracetanilids (vergl. diese Berichte XVI, 1497) unterbricht, sobald die Abscheidung des *p*-Azoxyacetanilids aufhört, so hinterbleibt bei Verdunstung des Filtrates Phenylendiamin (welches durch schwache Salzsäure entfernt werden kann) und *p*-Azoacetanilid (Schmp. 281—82°), woraus durch Salzsäure *p*-Azoanilin (Schmp. 235—240°) gebildet wird, dessen Chlorhydrat die Formel $C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$ besitzt; die Base ist dunkelgelb und schwach in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich; die Lösungen besitzen starke Färbekraft, diejenigen der Salze sind roth. *p*-Azoxybenzanilid (Schmp. 310°) wird wie die *m*-Verbindung (l. c.) bereitet, ist hellgelb und unlöslich in Wasser und Alkohol. Azobenztoluid lässt sich aus Nitrobenztoluid (aus Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77.5° gewonnen) erhalten, schmilzt bei 290°, ist hellgelb und in Wasser und Alkohol unlöslich; seine Umwandlung in Azoxytoluidin gelang nicht. Versuche mit unreinem *o*-Nitracetanilid blieben resultatlos. Gabriel.

* Synthese des Skatols von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 350 bis 358). Durch Destillation von *o*-nitrocuminsäurem Baryum mit Zinkstaub oder Eisenfeile in einer Metallretorte entsteht in beträchtlicher Menge Skatol. Die beste Ausbeute gab folgende Methode: 40 g Nitrocuminsäure wurden mittelst Schwefelammonium zu Amidocuminsäure reducirt, letztere mit 60 g Nitrocuminsäure und 100 g krystallirtem Barythydrat behandelt, das Gemisch der Baryumsalze bei 120° getrocknet, mit dem doppelten Gewicht trocknen Barythydrats gemischt und in einer Metallretorte in Portionen von je 50 g vorsichtig destillirt.

Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Cumidin aufnimmt, der unlösliche Theil wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wird das Skatol durch Pikrinsäure gefällt. 100 g Nitrocuminsäure ergeben 14 g rohes Skatolpikrat. Das aus letzterem durch Destillation mit Ammoniak abgeschiedene, durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigte Skatol (Schmp. 94°) färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, zeigte indess nicht die dem Indol eigene Rothfärbung mit salpetriger Säure. Das durch Wasserdampf vollständig gereinigte Skatol besitzt einen stechenden, nicht fäcalartigen Geruch, welchen letzteren indess das rohe Skatol zeigte. Neben Skatol bilden sich bei der beschriebenen Reaktion kleine Mengen von Indol. Da die Nitrocuminsäure die Isopropylgruppe und die Nitrogruppe in der Orthostellung enthält, so ergibt sich als sehr wahrscheinlich für das Skatol die Constitution:



* **Umwandlung des Skatols in Indol und Darstellung des Indols** von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 378). Lässt man die Dämpfe von Skatol durch eine rothglühende mit Porzellanstücken gefüllte Röhre streichen (oder erhitzt man kleine Mengen Skatol in einem Proberröhrchen direkt über der Flamme), so wird neben einem brennbaren Gas ein Destillat erhalten, dessen wässrige Lösung die Reaktion des Indols gegen salpetrige Säure zeigt. In erheblicher Menge bildet sich Indol, wenn die Dämpfe von Cumidin (aus Amidocuminsäure und Baryt bereitet) durch ein rothglühendes mit Bleioxyd gefülltes Porzellanrohr streichen. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der dann unlösliche Theil mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Pikrinsäure gefüllt und aus dem Filtrat durch Destilliren mit Ammoniak das Indol (Schmp. 52°) in Freiheit gesetzt. 25 g Cumidin lieferten 8 g des Pikrats. Das bei der Reaktion gebildete brennbare Gas bestand aus Aethan, Aethylen und etwas Propylen.

Döbner.

* Die mit Sternen bezeichneten beiden Referate sind bereits auf den Seiten 2680 und 2631 dieser Berichte abgedruckt. Durch ein Verschieben des Satzes ist der Sinn beider entstellt worden, und es hat sich daraus die Nothwendigkeit ergeben, die betreffenden Referate nach richtiger Anordnung des Satzes nochmals zum Abdruck zu bringen.

Der Ordner der Referate
H. Roemer.

Entfärbende Wirkung von Eisensalzen auf Indigo von L. Margary (*Gazz. chim.* XIII, 374).

Ueber ein Bromderivat des β -Naphtholazobenzols von L. Margary (*Gazz. chim.* XIII, 438). β -Naphtholazobenzol $C_6H_5N = NC_{10}H_6OH(\beta)$ (Schmp. 125—126° C.) wird in essigsaurer Lösung durch Brom in eine aus Alkohol in seideartigen, orangeroten Nadeln krystallisierende Monobromverbindung (Schmp. 160—161° C.) verwandelt, welche bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Parabromanilin und Amido- β -Naphthol liefert, welches mithin die Constitution $C_6H_4BrN = NC_{10}H_6OH$ besitzt.

Döhner.

Ueber einige Ozonwirkungen von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 316). Verfasser zeigt, dass Anthracen in ozonhaltiger Luft in Anthrachinon übergeführt wird und beschreibt die bei Oxydation von salzsaurem Anilin, Diphenylamin und Diphenylaminsulfosäure, in ozonhaltiger Luft auftretenden Färbungen.

WIII.

Theoretische Untersuchungen über das Färben mit Alizarinroth von G. Saget (*Monit. scient.* 1883, 1086—1089). Calciumalizarat, $C_{14}H_6O_4Ca$, wird durch Fällen einer Lösung von Alizarin in Ammoniak mit Calciumacetat erhalten und löst sich zu 0.02 pCt. in Wasser mit violetter Farbe; die Lösung färbt mit Thonerde geheiztes Zeug rothbraun und nimmt, da Kalk frei (und ein Calciumaluminiumalizarat auf der Faser gebildet) wird, alkalische Reaktion an. Aluminiumalizarat, $(C_{14}H_6O_4)_3Al_2 + 8H_2O$, entsteht als Niederschlag beim Vermischen von ammoniakalischer Alizarinlösung mit chemisch neutralem Aluminiumchlorid. Obiges Calciumaluminiumalizarat hat die Formel $2C_{14}H_6O_4Ca + Al_2(C_{14}H_6O_4)_3$; dies ist der rothe Alizarinlack, welcher beim Färben zunächst unrein (granatroth) entsteht und dann durch die Avivagen (Oelen, Dämpfen, Seifen) gereinigt wird.

Das Rothöl (Oelein- oder Ricinölsulfosäure) zerfällt nämlich durch Wasserdampf in Schwefel-, Fettsäure, und eine fette Substanz und zerstört die Verunreinigungen des Alizarinlackes; durch das nachfolgende Waschen wird der aus dem überschüssigen Kalkalizarat gebildete Gyps, und durch das Seifen das freigemachte Alizarin und sonstige Verunreinigungen entfernt. Durch die erwähnte fette Substanz (ätherlöslich) wird der Lack schwer angreifbar durch Säuren und empfängt glänzendes, lebhaftes Aussehen.

Gabriel.

Ueber das ätherische Oel von Thuja occidentalis von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 748—754). Das untersuchte neutrale Oel ist blass grüngelb, riecht kampherartig, hat die Dichte 0.918 bei 15°, die Linksdrehung $\alpha_D = -5.19^\circ$ und den Brechungsindex für D bei 15° = 1.46°; es beginnt bei 160° zu sieden, und geht hauptsächlich

190°

zwischen 180—205° über (3 pCt. Rückstand). Die ersten Fraktionen enthalten etwas Ameisen- und Essigsäure. Die nach wiederholter Fraktionierung zwischen 160—165° und 165—170° übergehenden Antheile sind sauerstoffhaltig (1.43—1.82 pCt.) und verwandeln sich durch Destillation über Natrium in Thujaterpen, $C_{10}H_{16}$, welches bei 159—161° siedet, die Dichte 0.852 bei 15°, den Brechungsindex für D bei 18° = 1.465 und die spezifische Rotation $[\alpha]D = +36.7^{\circ}$ besitzt (vielleicht mit einem Australen identisch). Als Hauptbestandtheile des Oels treten ein linksdrehendes ($\alpha D = -8.28^{\circ}$; Siedepunkt 195—197°) und ein rechtsdrehendes ($\alpha D = +7.2^{\circ}$ bei 22°; Siedepunkt 197—199°) Thujol, $C_{10}H_{16}O$, auf, deren Dichte bei 15° = 0.924, und deren Brechungsindex D bei 18° = 1.452 betragen. Durch Phosphorpentasulfid entsteht daraus Cymol. Die höheren Fraktionen des Thujaöls (199—205° und 220—230°) zeigen ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. — Das von Schweizer (*Ann. Chem. Pharm.* 52, 398) untersuchte Thujaöl scheint ein Gemisch von Thujol und dessen Hydrat, $C_{10}H_{18}O_2$ gewesen zu sein.

Gabriel.

Ueber Saponin aus *Saponaria officinalis* von C. Schiaparelli (*Gazz. chim.* XIII, 422). Die Analysen des aus *Saponaria officinalis* dargestellten und mittelst des Barytsalzes gereinigten Saponins bestätigte die von Rochleder aufgestellte Formel, $C_{32}H_{54}O_{18}$. Das Saponin ist optisch linksdrehend; sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]D = -7.30$. Durch vorsichtiges Erwärmen des Saponins mit verdünnter Säure im Wasserbad erhielt Verfasser neben einer Zuckerart, ein Spaltungsprodukt, welches, abweichend von den Resultaten der früheren Beobachter, die Zusammensetzung $C_{40}H_{66}O_{13}$ zeigte und als »Saponetin« bezeichnet wird; dasselbe besitzt eine mikrokrySTALLINISCHE Struktur, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

Döbner.

Eine neue Methode der Borneoldarstellung aus Camphor von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Amer. chem. journ.* 5, 270—371). Camphor wird in 10 Theilen gewöhnlichem Alkohol gelöst, und $\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge Natrium in Stücken nach und nach hinzugefügt, darnach der Alkohol theilweis abdestillirt und dann im Rückstand durch Wasserzusatz das Borneol abgeschieden, und aus Alkohol umkrystallisirt (Schmp. 197°). Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, der Process verläuft nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$.

Gabriel.

Ueber die Ptomaine oder Fäulnissalkaloide animalischen Ursprungs von A. Casali (*Annali di chimica* Vol. LXXVI, S. 89 bis 95; *ibid.* S. 147—159).

Ueber das Drehungsvermögen der Photosantonsäure von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 375).

Ueber Verbindungen des Pyrokolls von Ciamician und Silber (*Gazz. chim.* XIII, 403—420, vergl. *diese Berichte* XVI, 2388).

Physiologische Chemie.

Ueber die Schicksale des Jodoforms und Chloroforms im Organismus von A. Zeller (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VIII, 70—78). Bei einem Hunde, der 2.51 g Jod in Form von Jodalbumin in den Magen erhalten hatte, dauerte die Jodausscheidung durch den Urin neun Tage. Der Urin zeigte sonst keine Abnormitäten und enthielt namentlich niemals Eiweiss. In den Fäces liess sich während dieser Zeit Jod und Eiweiss nachweisen. Verbindungen von Jod und Eiweiss werden also nur schwierig resorbirt und sind wohl in Fällen tödtlicher Jodoformvergiftung anzunehmen, wo sich viel Jod in Blut und wenig im Harn zeigt. — Eine vermehrte Chlorausscheidung wurde bei Hunden, die 7—10 g Chloroform in den Magen erhalten hatten, neun Tage lang beobachtet. Während dieser Zeit enthielt der Harn in einem Falle eine linksdrehende und reducirende Substanz, dagegen niemals den von Anderen beobachteten Gallenfarbstoff. Schotten.

Zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn. 2. Mitth. von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VIII, 79—84). Aus 25 L normalen Hundeharns liessen sich nach der vom Verfasser (*diese Berichte* XVI, 1883) angegebenen Methode mehrere Gramme indoxylschwefelsauren Kalis darstellen. Die Mutterlaugen enthielten 0.5 g phenolschwefelsaures Kali. Indoxylschwefelsaures Kali, einem Hund subcutan injicirt, durchwandert den Organismus grösstentheils unverändert, wie sich aus der starken Vermehrung der im Harn vorhandenen indigobildenden Substanz und der Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren ergab. Nach Injektion von 2.7 g starb ein kleiner Hund am dritten Tage. Die Sektion ergab an den Injektionsstellen Höhlen mit grünlich gefärbten, schmierigen Wänden. An den Organen wurde nichts Abnormes wahrgenommen. Nach der Injektion bis zum Tode hatte der Hund grossen Durst gezeigt, war stark deprimirt, frass aber seine gewöhnliche Ration. — Nach Eingabe von Orthonitro- und Orthoamidozimmtsäure und von Orthonitrobenzaldehyd mit und ohne Aceton erfuhr die indigobildende Substanz im Harn der Hunde keine Vermehrung. Schotten.

Ueber das Sauerstoffbedürfniss der Darmparasiten von G. Bunge (*Zeitschr. Physiol. Chem.* N. F. VIII, 48—59). Spulwürmer (*Ascaris mystax*) leben in einem Medium, dem der Sauerstoff so vollständig entzogen ist, als es mit unsern gegenwärtigen Mitteln überhaupt möglich ist, vier bis fünf Tage und führen während dieser ganzen Zeit lebhaft Bewegungen aus. Da diese Thiere bei ungehindertem Luftzutritt unter sonst gleichen Bedingungen gewöhnlich 8—10, zuweilen 15 Tage leben, so lässt sich nach obigen Versuchen nicht behaupten, dass sie ganz ohne Sauerstoff leben können, wohl aber, dass ihr Sauerstoffbedürfniss ein äusserst geringes ist und mindestens 18 Mal geringer als dasjenige der im Winterschlaf erstarrten Eidechse, welche in 24 Stunden auf 1 g Körpergewicht berechnet 0.41 ccm Sauerstoff verbraucht. Da die Oxydation also unmöglich die einzige Quelle der lebendigen Kraft in diesen Thieren sein kann, so ist die Annahme gestattet, dass die Quelle der Muskelkraft hauptsächlich in den Spaltungsprocessen zu suchen ist, zu welchem Schlusse schon Hermann kam durch jene Versuche, wonach der im sauerstofffreien Medium sich contrahirende Muskel Kohlensäure ausscheidet, ohne Sauerstoff aufzunehmen. — In den von Bunge hier beschriebenen Versuchen lebten die Spulwürmer sowohl in ausgekochten, durch Quecksilber abgesperrten Lösungen, die 1 pCt. Chlornatrium und 0.1 pCt. Natriumcarbonat enthielten, als auch in denselben Lösungen unter Zusatz reducirender Agentien, wie Eisenoxydul; ferner in denselben Lösungen, deren umgebende Luft im zugeschmolzenen Kolben durch alkalische Pyrogallollösung von Sauerstoff befreit war. Schotten.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn von C. Schotten (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 60—69). Nach den Untersuchungen von Baumann leiten sich die im normalen Harn vorkommenden Phenole und Oxysäuren vom Tyrosin als näherem Spaltungsprodukt des Eiweisses ab. Das Tyrosin ist bislang die einzig bekannte aromatische Substanz gewesen, welche, in den Organismus eingeführt, bis auf jene geringen Mengen vollständig verbrannt wird, die sich im Harn in Phenole und Oxysäuren umgesetzt vorfinden und ihre Bildung aus dem Tyrosin den im Darm vorhandenen Fäulnisfermenten verdanken. Als Quelle der sich gleichfalls in jedem Harn, auch in dem der Fleischfresser, findenden Hippursäure spricht der Verfasser die α -Amidophenylpropionsäure an, welche Schulze und Barbieri (*diese Berichte* XIV, 1785 und XVI, 1711) aus Pflanzeneiweiss dargestellt haben. Diese Säure zeigt, soviel sich aus den bis jetzt im kleinen Maassstab vorgenommenen Versuchen absehen lässt, ein dem Tyrosin analoges Verhalten. Nachdem einem kleinen Hund 0.7 g der Säure mit der gewöhnlichen Fleischportion eingegeben war, konnte in dem zweitägigen Harn nicht mehr als 0.01 g Hippursäure nachge-

wiesen werden, während nach Eingabe von 0.7 g Phenylpropionsäure im zweitägigem Harn desselben Hundes circa 0.4 g reine Hippursäure gefunden wurden. Die ganze Menge der aus dem Harn extrahirten aromatischen Säuren betrug im ersten Fall 0.215 g, im zweiten Fall 0.737 g. Verfasser nimmt an, dass die im normalen Harn enthaltene Hippursäure aus derjenigen Menge Phenylpropionsäure stammt, welche ihrerseits durch Fäulnisfermente aus der Amidophenylpropionsäure entstanden wäre, wie die Hydroparacumarsäure aus dem Tyrosin. — Die niedrigere Homologe, die Amidophenylelessigsäure, zeigt ein von jener Amidosäure verschiedenes Verhalten, indem sie, dem Organismus eingeführt, zu einem erheblichen Theil als Mandelsäure austritt. Hippursäure findet sich nach Eingabe dieser Säure gar nicht im Harn. Auch wird dem Organismus einverleibte Mandelsäure nicht in Hippursäure verwandelt, wie Schultzen und Gräbe (*Ann. Chem. Pharm.* 142, 349) angeben, sondern sie tritt mindestens zur Hälfte unverändert im Harn aus. Die Aetherschwefelsäuren des Harns sind nach Eingabe der Amidophenylelessigsäure sowohl wie der Mandelsäure vermindert.

Schotten.

Ueber einige Chromogene des Harns und deren Derivate von P. Plósz (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 85—94). Normaler und reichlicher gewisse pathologische Harne (vergl. diese Berichte XV, 2626) enthalten ein Chromogen, welches an der Luft zu Urorubin oxydirt wird. Das Urorubin wird dem mit Salzsäure erwärmten Harn zugleich mit dem Indigo und Urobilin durch Aether entzogen. Der Abdampfrückstand wird durch Waschen mit warmem Wasser von Säuren befreit, wieder in Aether aufgenommen, wobei der grösste Theil des Indigos ungelöst bleibt, und zur Reinigung von Urobilin mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die genannte ätherische Lösung zeigt starke Absorption des Lichtes von D bis F. Der früher (loc. cit.) bei F angegebene Absorptionsstreifen war durch beigemengtes Urobilin hervorgerufen. Der Farbstoff selbst ist undeutlich krystallinisch, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und besonders in Aether, unlöslich in Wasser. Durch starke Säuren, Alkalien und Reduktionsmittel wird er zersetzt. Es ist nicht gelungen, unter den Zersetzungsprodukten Skatol nachzuweisen. Von dem von Brieger (*Zeitschr. Physiol. Chem.* IV, 414) nach Skatolinjektion im Harn beobachteten Farbstoff ist das Urorubin verschieden, da jener in Wasser löslich, in Aether unlöslich ist. — Dem mit Aether erschöpften Harn entzieht der Verfasser einen weiteren Farbstoff, Uromelanin, mittelst Amylalkohols. Schon das Chromogen dieses Farbstoffs lässt sich dem Harn durch Amylalkohol entziehen; durch Schütteln mit Luft wird es in den Farbstoff verwandelt. Die Menge dieses Farbstoffs soll im täglichen normalen Harn 5—6 g und darüber betragen (!). Er er-

scheint nach Abdampfen des Amylalkohols und Waschen mit Wasser, Säuren und Alkalien als schwarze, spröde, glänzende Lamellen; unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, fast unlöslich in Chloroform und Aether, mehr in Alkohol und noch mehr in Amylalkohol. Eine Lösung in starker Natronlauge wird durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt. Bei der trockenen Destillation entsteht ein stark pyrrolhaltiges Destillat. Ob das Uromelanin in irgend einer Beziehung zu dem von Nencki und Sieber (*diese Berichte* XV, 3087) gleichfalls durch Amylalkohol aus dem Harn extrahirten Urorosein steht, ist von dem Verfasser nicht erörtert worden.

Schotten.

Ueber die Umwandlung der Nitrile im Organismus von P. Giacomini (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 95—113). In dem Urin eines Hundes, der einige Gramme des ziemlich giftigen Benzonitrils in den Magen erhalten hatte, konnte weder Benzoësäure oder Hippursäure noch Benzamid, noch ein Phenol nachgewiesen werden. Das Benzonitril verlässt den Organismus sehr langsam in der Expirationsluft, im Urin und in den Faeces. Die Aetherschwefelsäuren erscheinen vermehrt, die Gesamtschwefelsäure vermindert. Nach subcutaner Injection des noch giftigeren Phenylacetnitrils konnte aus dem Harn eine geringe Menge Säure isolirt werden, deren Analyse die Zahlen der Phenacetursäure ergab, die aber den Schmelzpunkt der Hippursäure besass. Ausserdem enthielt der Harn sehr viel Harnsäure und Kynurensäure. Nach Eingabe von Acetonitril und Propionitril enthielt der Harn schwerlich mehr als die normale Menge an fetten Säuren. Sowohl nach Einführung der aromatischen als der fetten Nitrile war der Harn immer auffallend reich an phosphorsaurer Ammonmagnesia.

Schotten.

Ueber Mucin, Metalbumin und Paralbumin von H. A. Landwehr (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 114—121). Das Mucin des Speichels und das der Weinbergschnecke spalten beim Kochen mit verdünnten Säuren Kupferoxyd reducirende Kohlehydrate ab (*diese Berichte* XIV, 2699 und 2842). Das Mucin der Galle spaltet bei dieser Behandlung kein Kohlehydrat ab; jedoch ist auch es kein chemisches Individuum, sondern nach der Behauptung des Verfassers ein Gemenge von Globulinsubstanz, Gallensäuren und Nucleïn. Nucleïn ist auch im Mucin der Speichels und der Schnecke enthalten. Das Paralbumin ist von Hammarsten (*diese Berichte* XV, 1208) als ein Gemenge von Serumalbumin oder Serumglobulin und Metalbumin erkannt worden. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist das Metalbumin auch noch ein Gemenge. Der Inhalt einer grossen Cyste mit carcinomatös degenerirten Wänden, welcher alle Reactionen des Metalbumins zeigte, wurde zur Hälfte durch absoluten, zur Hälfte durch 80 pCt. Alkohol gefällt. Der durch absoluten Alkohol gefällte, gewaschene und bei 120° ge-

trocknete Niederschlag enthielt 10.01 pCt. N, der andere 13.31 pCt. N. Verfasser nimmt an, dass dem ersten das gleich näher zu besprechende thierische Gummi beigemischt war.

Schotten.

Ein neues Kohlehydrat (thierisches Gummi) im menschlichen Körper von H. A. Landwehr (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 122—128). Behufs Darstellung des thierischen Gummis werden Speicheldrüsen, Schleimgewebe oder Metalbuminlösung in kleinen Portionen in siedendes Wasser eingetragen und dasselbe 3—5 Stunden im Papin'schen Topf im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird kolirt, der Rückstand ausgepresst und ausgewaschen und die vereinigten Flüssigkeitsmengen bei Siedehitze mit Essigsäure genau neutralisirt. Sobald das Eiweiss coagulirt ist, werden einige Tropfen Eisenchlorid zugesetzt und das Filtrat vom Eiweiss und basisch essigsauren Eisen mit dem gleichen Volum 80 pCt. Alkohols versetzt. Ist die Flüssigkeitsmenge sehr gross, so wird sie zuvor etwas eingedampft. Die alkoholische Lösung wird dann mit Eisenchloridlösung und kohlen-saurem Kalk geschüttelt. Das thierische Gummi wird (ebenso wie Glycogen und Arabinsäure) an Eisen gebunden vollständig gefällt, Dextrin, Milchzucker, Inosit, Traubenzucker und Pepton bleiben in Lösung. Der abfiltrirte, braune, flockige Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und mit concentrirter Salzsäure übergossen, bis er vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Eingiessen dieser Lösung in das 3—4fache Volum Alkohol scheidet sich das thierische Gummi in weissen Flocken aus. In Wasser gelöst, fällt es meist erst durch Alkohol, wenn demselben einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt sind, ebenso wie Glycogen und Arabinsäure. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$; bei 120° hat es das Wasser verloren. Das thierische Gummi ist, getrocknet, eine weisse, mehlartige Substanz ohne Geruch und Geschmack, die leicht Wasser anzieht und dann gummiartig durchsichtig ist. In Wasser quillt es auf und löst sich zu einer stark schäumenden Flüssigkeit; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die nicht ganz reine Lösung färbt Methylviolet roth, die reine nicht; von Jod wird es nicht gefärbt. Die Lösung dreht das polarisirte Licht nur wenig nach rechts. Eine alkalische Lösung löst Kupferoxyd mit hellblauer Farbe. Beim Kochen scheidet es sich nur als basische Kupferverbindung in bläulichweissen Flocken aus; Reduktion des Kupfers erfolgt nicht. Mit Alkalien und alkalischen Erden geht es in Alkohol unlösliche Verbindungen ein. Es ist nicht gährungsfähig; bei der Fäulniss entsteht Milchsäure, später Butter- und Essigsäure; durch Speichel, Diastase, Pankreas- und Leberferment wird es nicht zersetzt. Mit verdünnten Säuren gekocht, wird das Gummi in einen Kupferoxyd reducirenden Zucker verwandelt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es ein nicht explosives

Dinitroprodukt. Das Gummi reducirt Silber, zumal beim Kochen der ammoniakalischen Lösung. Das von Pouchet (*Compt. rend.* 1883, 1) aus phthisischen Lungen dargestellte Kohlehydrat ist offenbar ein Gemenge von thierischem Gummi und Albuminstoffen und ist übrigens auch aus jeder gesunden Lunge darzustellen.

Schotton.

Beiträge zur Kenntniss der Umwandlung von Eiweissstoffen durch Pankreasferment von J. G. Otto (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 129—148). Blutfibrin wurde mit einem wässrigen Auszug von Rindspankreas zu einem dicken Brei zusammengerührt und unter häufigem Umschütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis alles Fibrin gelöst war. Fäulniss wurde durch einen Zusatz von Aether vermieden. Das durch Sättigung mit Magnesiumsulfat gefällte Globulin hatte die Zusammensetzung C = 53.17; H = 7.29; N = 15.8; S = 1.17. Die spezifische Drehung, in 10 pCt. Kochsalzlösung gemessen, betrug $[\alpha]_D = -48.107$, die Coagulationstemperatur 70—75°. Mithin ist dieses Globulin offenbar identisch mit Serumglobulin. Aus dem Filtrat vom Globulin wurde durch hineingestellte Steinsalzprismen erst nach Zusatz von Salzsäure sehr wenig Propepton gefällt, welches Zusammensetzung und Eigenschaften des Propeptons der Pepsinverdauung besass. Gefunden wurde C = 50.6; H = 6.77; N = 16.9. Das Pepton wurde, nachdem die Verdauungsflüssigkeit durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen unter Zusatz von Natriumacetat und Eisenchlorid vollkommen von Globulin und Propepton befreit war, durch concentrirte Schwefelsäure ($\frac{1}{3}$ Volumen) und Phosphorwolframsäure gefällt, der mit 5 procentiger Schwefelsäure ausgewaschene Niederschlag durch Aetzbaryt zersetzt, der Ueberschuss von Baryt aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt und zu dem Filtrat vom kohlensauren Baryt eine Spur mehr Schwefelsäure gefügt, als zur Zersetzung der Barytverbindung nöthig war. Aus dem eingeeengten, schwach sauren Filtrat wurde das Pepton durch Alkohol gefällt. So dargestellt war das Pepton ein zartes, schwach gelbliches Pulver, mit 0.3—0.6 pCt. Aschegehalt, stark elektrischen Eigenschaften und auch im Uebrigen dem Pepsinpepton durchaus ähnlich. So wird es unter denselben Bedingungen, wie jenes, in Propepton und Eiweiss zurückverwandelt. Die Zusammensetzung war C = 50.00; H = 6.81; N = 15.83; S = 1.06. Auch die Chlorcalciumverbindung des Trypsinpeptons ist nach der Analyse des Verfassers identisch mit der von Kossel analysirten des Pepsinpeptons (vergl. *Zeitschr. physiol. Chem.* III, 58). Trypsinpepton und Pepsinpepton hält der Verfasser mithin für identisch und entstanden durch Hydratation von Eiweiss (vergl. Kossel loc. cit. und Kühne und Chittenden, *Zeitschr. f. Biologie* XIX, 159). Auf die Uebereinstimmung des optischen Drehungsvermögens legt der Verfasser keinen hohen Werth wegen der verschiedenen mit der Be-

stimmung verknüpften Fehlerquellen. Wird das Pepton noch mehrere Tage der Trypsinwirkung ausgesetzt, so verbleibt ungefähr die Hälfte desselben als sogenanntes Antipepton, während ausserdem Tyrosin und Leucin entstanden sind. Das vom Verfasser dargestellte sogenannte Antipepton besass Eigenschaften und Zusammensetzung des Peptons. Der Verfasser billigt daher nicht die Auffassung von Kühne, dass das Pepton ein Gemisch von zwei Körpern sei.

Schotten.

Beitrag zu der Untersuchung der chemischen Bestandtheile der Schilddrüse des Menschen und des Rindes von N. A. Bubnow (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 1—47). Aus Schilddrüsen des Menschen und des Rindes hat der Verfasser dieselben drei Thyreoprotine auf folgende Weise dargestellt. Nach Entfernung von Fett, Bindegewebe und Gefässen und 4—6maliger Extraktion der fein zerhackten Drüsen mit Wasser wurde der Rückstand mit 10 pCt. Kochsalzlösung wiederholt ausgezogen. Der aus der verdünnten Kochsalzlösung durch Essigsäure gefällte, mit Wasser gewaschene und mehrere Male mit 80 pCt. Spiritus bei 60° und mit Aether extrahirte Niederschlag stellte das erste Thyreoprotein dar. Der in Chlornatrium nicht gelöste Rückstand wurde ausgepresst und 24 Stunden mit 1 pCt. Kalilauge unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der durch Essigsäure aus der filtrirten Lösung gefällte mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag bildete das zweite Thyreoprotein. Das dritte wurde durch weitere Extraktion des Rückstands mit 1 pCt. Kalilauge erhalten. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Thyreoprotine war die folgende:

	I.		II.		III.	
	Mensch	Rind	Mensch	Rind	Mensch	Rind
C	49.53	49.36	50.27	50.20	49.15	49.27 pCt.
H	6.30	6.45	6.47	6.34	6.45	6.29 »
N	15.90	16.04	15.80	16.10	16.68	16.68 »
S	1.38	1.38	1.35	1.34	1.39	1.40 »
O	26.89	26.77	26.11	26.02	26.33	26.36 »

Die qualitative Uebereinstimmung der in ihrer Zusammensetzung verschiedenen Thyreoprotine lässt den Verfasser vermuthen, dass in ihnen chemische Verbindungen eines Eiweissstoffes mit andern organischen Verbindungen vorliegen. Eine Kupferoxyd reducirende Substanz wird indessen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus ihnen nicht erhalten. — Den mitgetheilten Beobachtungen schickt der Verfasser eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur voraus.

Schotten.

Analytische Chemie.

Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtlich-chemische Untersuchungen von W. Lenz (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 393—394). Um das aus Schwefeleisen hergestellte Schwefelwasserstoffgas sicher von beigemengtem Arsen zu befreien, leitet W. Lenz dasselbe durch 4 Waschflaschen, welche mit einer Salzsäure von bestimmter Stärke gefüllt und auf 60—70° erhitzt werden. Als Pfropfen werden nur Korke, keine Gummistopfen verwendet; das System der Glasflaschen wird am besten durch Glasröhren ohne Gummiverbindungen fest hergestellt. Zu Gasleitungen sollen nur schwarze, nicht vulkanisirte Gummischläuche benutzt werden.

Proskauer.

Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen von W. Fresenius (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 397—404). Da häufig bei der Fabrikation des Glases arsenige Säure angewandt wird und die Rohmaterialien nicht frei von Arsen sind, so ist auch das Glas oft arsenhaltig. Verfasser führte eine Reihe von Versuchen mit böhmischem Glase (0.20 pCt. Arsen enthaltend), mit thüringischem Glase (Arsengehalt 0.08 pCt.) und mit schwer schmelzbarem Glase (mit nicht mehr bestimmbar Arsenmengen) aus, um den Einfluss zu studiren, welchen der Arsengehalt bei den verschiedenen Methoden der Arsennachweisung ausübt. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Arsengehalt der angewandten Glasapparate bei der Prüfung auf Arsen jedenfalls berücksichtigt werden muss, wenn man nicht unter Umständen die allergrössten Irrthümer begehen will. Das Erhitzen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefässen ist zu vermeiden, da dabei die Möglichkeit einer Arsenaufnahme aus dem Glase vorliegt; die Aufnahme von Arsen aus dem Glase bei sauren Flüssigkeiten ist dagegen wohl kaum zu befürchten. Bei der schliesslichen Nachweisung des Arsens durch Reduktion kann der Arsengehalt des Glases bei dem Verfahren nach Marsch einen wirklichen Irrthum wohl nicht veranlassen. (Die an den erhitzten Stellen entstehende Braunfärbung möchte Verfasser eher dem Arsen-, als Bleigehalte zuschreiben.) Am meisten Berücksichtigung erfordert der Arsengehalt des Glases bei der Fresenius-Babo'schen Reduktionsmethode. Man muss, wenn man, wie bis jetzt allgemein üblich, die Mischung von Cyankalium und Soda direkt auf die Glaswandung legt, immer befürchten, dass man, wenn kein ganz arsenfreies Glas vorliegt, sich irrt, und zwar unter Umständen sehr stark. So lange man kein arsenfreies Glas hat, muss man die Substanz in einem Porcellanschiffchen in ein Rohr aus möglichst arsenfreiem Glase einführen. Man wird dann, wenn man das Schiffchen nicht zu voll macht, vorsichtig austrocknet und nicht über alles Maass erhitzt, völlig zuverlässige Resultate erhalten.

Proskauer.

Ueber den Einfluss des Siliciums auf die Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure von Armand Bertrand (*Mon. scient.* (3) XIII, 1107). Verfasser zeigt durch eine Reihe vergleichender Analysen, dass es nicht notwendig sei, die Kieselsäure vor Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure abzuscheiden, da beim Auflösen des gelben Niederschlages mit Ammoniak die Kieselsäure der immer nur in geringer Menge niedergefallenen Kiesel-Molybdänsäureverbindung ungelöst zurückbleibe.

Schertel.

Volumetrische Manganbestimmung von J. B. Mackintosh (*Americ. Chem. Journ.* 5, 290—293). Verfasser zeigt durch Versuche, dass der Niederschlag, welcher bei Williams volumetrischer Manganbestimmung durch Behandeln der kochenden salpetersauren Manganlösung mit chlorsaurem Kali erhalten wird, aus MnO_2 besteht und nicht aus $10MnO_2 + MnO$, wie Stone behauptet.

Schertel.

Chemische Untersuchung des Meteorsteins von Alfanello von P. Maissen (*Gazz. chim.* XIII, 369). Der Stein enthielt vorherrschend Kieselsäure, Eisen und Magnesia neben kleinen Mengen Nickel, Cobalt, Thonerde, Kalk, Mangan, Natron, Kali, Schwefel, Phosphor, Chrom.

Dübner.

Chemisch-mineralogische Studien über italienische Mineralien von A. Fanaro und L. Busatti (*Gazz. chim.* XIII, 433). Die Resultate der Analysen eines Wollastonits aus Sardinien und eines Chlorits von Bottino bei Serravezza werden mitgeteilt.

Dübner.

Die Indication der Alkalinität bei Bestimmung der Blausäure von Peter Macewan (*Pharm. Journ. u. Trans.* 1883, 341). Um sich bei der Blausäurebestimmung nach Liebig zu versichern, dass man die Blausäure mit Soda völlig abgesättigt hat, kann man nicht Lakmus als Indicator benutzen, weil Kaliumcyanid alkalisch reagiert: Verfasser empfiehlt (bei Abwesenheit von Ammoniak) statt Lakmus Phenolphthaleïn, welches durch schwache Carmoisinfärbung die beginnende Uebersättigung anzeigt.

Gabriel.

Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von Leo Liebermann (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 383—390). 50 ccm der gut durchgeschüttelten Milch werden in einem 26 cm hohen gut verschliessbaren Cylinder mit 5 ccm Kalilauge von 1.2 specifischem Gewicht und 50 ccm wasserhaltigen Aether 1—2 Minuten lang tüchtig geschüttelt, bis die Milch eine gelbliche, homogene Flüssigkeit geworden und die weissen Krümel verschwunden sind. Nach 10—15 Minuten langem Verharren des Cylinders in etwas schiefer Lage scheidet sich die Aetherfettlösung von der entfetteten Milch ab. 20 ccm der äthe-

rischen Lösung werden darauf in ein 50 ccm fassendes Glaskölbchen gebracht, dessen Rauminhalt mittelst Wasser nach einer vom Verfasser angegebenen Methode genau bestimmt worden ist. Man lässt den Aether verdunsten (bei 40—50° C.), trocknet 15 Minuten lang bei 100—105° C. und senkt dann das Kölbchen in Wasser von Zimmertemperatur, wo das zurückgebliebene Fett erstarrt und eine fest am Boden des Kölbchens haftende Schicht bildet. In das das erstarrte Fett enthaltende Kölbchen lässt man wieder auf dieselbe Weise und unter den nämlichen Cautelen, wie dieselben bei der Bestimmung des Rauminhalts des Kölbchens angegeben worden waren, gemessene Mengen Wasser von Zimmertemperatur fließen. Die Anzahl der ganzen, zehntel und hundertstel Cubikcentimeter Wasser, welche man zur Anfüllung des die erstarrte Butter enthaltenden Kölbchens verbraucht hat, wird von der früher erhaltenen, den Rauminhalt des Kölbchens angegebenden, abgezogen. Die Differenz drückt die Menge des Fettes in Cubikcentimeter aus, welche in 20 ccm Aether bzw. Milch enthalten war. Diese Zahl mit 5 multiplicirt giebt die Volumprocente Fett bei der Temperatur des zum Versuche verwendeten Wassers an. Zur Umrechnung der Volumprocente in Gewichtsprocente dient eine von Liebermann mitgetheilte Tabelle.

Die theoretischen Grundlagen vorstehender Methode sind 1) die specifischen Gewichte verschiedener Buttersorten als constant oder innerhalb enger Grenzen schwankend angenommen, ist es klar, dass man aus einem bestimmten Buttersvolum das Gewicht berechnen kann, wenn man a) das specifische Gewicht der Butter bei verschiedenen Temperaturen ermittelt hat; b) die Temperatur kennt, bei der das Volum der Butter bestimmt wurde. Zu letzterem Zwecke sind von Alexander Asboth die specifischen Gewichte einer selbst dargestellten Butter bei 15—30° ermittelt und mitgetheilt worden. 2) Die specifischen Gewichte des Butterfettes sind, wie die Untersuchung von Bell u. A. erweisen, keinen grossen Schwankungen unterworfen, so dass dadurch die volumetrische Fettbestimmungsmethode erheblich beeinflusst würde. 3) Ist die bei der beschriebenen Methode in Anwendung gebrachte Art dieselbe, welche von Hoppe-Seyler und Soxhlet verwandt worden ist. (Vergl. hierzu C. H. Wolff, *diese Berichte* XVI, 2694.)

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Edw. Will. Parnell in Widnes, Sodafabrikation. (Engl. P. 4714 vom 4. October 1882.) Bei der Fabrikation von Aetznatron nach dem Leblanc-Process scheidet sich aus der concentrirten Natronlösung unzersetztes Natriumcarbonat und -sulfat ab. Diese Salze, oft als »kaustische Salze« bezeichnet, enthalten neben sehr viel Aetznatron Eisen in löslichen Verbindungen, dessen Gegenwart der späteren Verwendung hinderlich ist. Um nun die anhängende Lösung zu entfernen, werden die Salze in einen Ofen oder Behälter gebracht, der durch ihn umgebende Feuerzüge erhitzt wird. Die eine Wand ist durchbrochen und mit einer Abzugsröhre verbunden, so dass Dampf durch die Masse geleitet werden kann, welcher alle flüssigen Theile mit sich reisst und die Salze in trockenem und ziemlich reinem Zustande zurücklässt.

Gesellschaft Vieille Montagne in Lüttich. Röstofen mit Rührwerk. (D. P. 24155 vom 16. Januar 1883.) Die Sulfide werden in einem Etagenofen geröstet und von Armen, die sich an einer vertikalen Axe befinden, von einer Röstsohle auf die andere geschafft.

Meiser in Nürnberg. Verfahren und Ofen zum Brennen von Strontianit, Calcit, Dolomit, Magnesit und dergl. mittelst in Regeneratoren erhitzten Generatorgases. (D. P. 23249 vom 3. October 1882.) Stark erhitzte Generatorgase werden durch das in einem Schachtofen befindliche Material geleitet und verbrennen sodann, um ein Regeneratorpaar zu heizen.

Josef Schulhof in Wien. Wetterbeständiger Sprengstoff. (Engl. P. 4917 vom 16. October 1882.) Strähne von Schiessbaumwolle werden in einem Bad von Schwefelkohlenstoff, welches 20 pCt. fein gepulverten Salpeter enthält, gewaschen, dann noch mal mit Schwefelkohlenstoff ausgespült und werden dann in eine Mischung von 80 Theilen Collodium und 20 Theilen Schwefelkohlenstoff getaucht. Die Schiessbaumwolle erhält dadurch einen filzartigen Ueberzug, der allmählich hart wird, ohne dass die Explosionsfähigkeit Eintrag erleidet. Aus diesem Stoff sollen u. a. wasserdichte Patronenhülsen hergestellt werden.

J. Polkinghorne in London. Sprengstoff. (Engl. P. 6015 vom 16. December 1882.) Der Sprengstoff besteht aus 9 Theilen Kaliumchlorat, 2 Theilen Kohlenhydrat (Zucker), 1 Theil Mehl und 1 Theil Blutlaugensalz.

Campbell Mining Company in New-York. Behandlung von Gold- und Silbererzen. (Engl. P. 6076 vom 20. December 1882.) Die pulverisirten Erze werden geröstet und dann in ein Bad von geschmolzenem Blei gebracht.

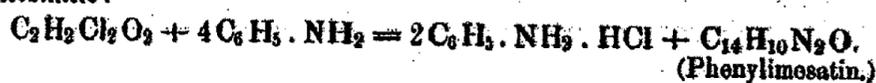
Benj. West in Quilford, Conn. V. S. A. Photographisches Copirverfahren. (D. P. 24189 vom 27. Februar 1883.) Um Papier empfindlich zu machen, taucht man dasselbe etwa 3 Minuten lang in eine Lösung von Kaliumbichromat, Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid. Zur Entwicklung des Bildes bedient man sich einer Lösung von Gallussäure, Ferrosulfat, Alaun und Natriumthiosulfat. Um unzersetztes Bichromat vollständig zu entfernen, taucht man das Bild vor dem Entwickeln 1—2 Minuten in eine einprocentige Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium.

A. Keim und F. Thenn in München. Conservirung, Härtung und Färbung von Kunstdenkmälern aus Stein, Terracotta u. s. w. (D. P. 24647 vom 11. März 1883.) Sollen helle Steinarten conservirt werden, ohne ihren ursprünglichen Farbenton zu verlieren, so werden sie zuerst mit Kalk- oder Barytwasser oder mit schwefelsaurer Magnesia oder auch mit Kalialaun zwei- bis viermal und abwechselnd je mit Kaliwasserglas und zuletzt mit Kieselfluorwasserstoffsäure so oft vermittelt einer Brause imprägnirt, bis die Oberfläche nach 24stündigem Austrocknen nicht mehr alkalisch reagirt. Das Wasserglas wird stets im heissem Zustande verwendet. — Will man die Steine zugleich färben, so wendet man Metallsulfate an, deren Base mit Kaliwasserglas und deren Schwefelsäure mit Barytwasser fixirt wird, worauf das frei gewordene Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure verbunden wird. — Hierauf werden die Gegenstände mit einer Lösung von Paraffin in Benzin oder Petroleum getränkt.

E. Jacobsen in Berlin. Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen. (D. P. 25144 vom 18. April 1883; Zusatz zu D. P. 23188.) Es wird zunächst die Ersetzung des Phtalsäureanhydrids bei der bekannten Reaktion durch gechlorte Phtalsäuren beansprucht; sodann die Ersetzung des Chinaldins durch seine Homologen, die aus Cumidin sowie aus den zwischen 240 und 310° siedenden Steinkohlentheerbasen zu erhalten sind. Auch äthylirte u. s. w. sowie im Benzolkern substituirte Chinoline liefern mit Phtalsäureanhydrid gelbe Farbstoffe.

Paul Meyer in Berlin. Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen, sowie Ueberführung der letzteren in substituirten Indigo. (D. P. 25136 vom 2. März 1883.) Wenn Anilin oder analoge Base bei erhöhter Temperatur mit Dichloressig-

säure oder deren Amid zusammengebracht werden, so bilden sich Imesatine:



Bei Behandlung mit starken Säuren oder Basen tauschen diese Körper die Imidgruppe gegen Sauerstoff aus und bilden Isatin, bezw. substituirte Isatine:



Das Isatin wird durch Ueberführen in das Chlorid und Reduktion desselben in Indigo verwandelt.

A. G. Salomon in London. Behandlung gegohrener Getränke. (Engl. 6089 vom 20. December 1882.) Um die Säure aus sauer gewordenen, gegohrenen Getränken zu beseitigen, wird borsäure Magnesia zugesetzt, wobei zugleich die Fermente zerstört werden sollen.

T. F. Wilkins in London. Conservierungsmittel. (Engl. P. 274 vom 17. Januar 1883.) Das Antisepticum besteht aus einer Mischung von in Alkohol gelöster Metaborsäure mit den Meta- und Biboraten von Kalium, Natrium, Ammonium, sowie Soda- und Potasche.

Otto von Roden in Hamburg. Conservirung von Milch unter Anwendung von Oel u. s. w. (D. P. 24169 vom 26. Mai 1882.) Ueber den Kopf der die Milch enthaltenden verschlossenen Flasche wird ein Stück Gummischlauch, oder eine Kapsel mit Gummidichtung gesteckt, so dass ein Stück der Kapsel oder des Gummischlauches über den Kork hinwegragt. In die becherartige Vertiefung giesst man eine indifferente Flüssigkeit (Oel, Glycerin u. s. w.) und erwärmt hierauf die Milch etwa eine Stunde lang auf 105° C. Nachdem die Gefässe vollständig erkaltet sind, werden die Kapseln entfernt.

Franz Schnitzer in München. Haltbarmachung von Kaffeemehl durch Zusatz von Zuckerkalk. (D. P. 24367 vom 1. September 1882.) Das Kaffeemehl wird mit Zuckerkalk versetzt und mit oder ohne Zusatz von reinem gepulvertem, trockenem Zucker in Formen gepresst. Der Zuckerkalk soll die bei Zersetzung auftretenden organischen Säuren binden.

Gotthold Kühnemann in Dresden. Scheidung und Reinigung des Zuckerrübensaftes. (D. P. 24644 vom 18. Februar 1883.) Der mit Kalk bei 30° C. geschiedene Rübensaft wird mit einer Flüssigkeit versetzt, welche durch Einwirkung von Kohlensäure auf in Zuckersaft oder Rohzuckerlösung suspendirtes Calciumcarbonat und Abfiltriren

des ungelöst gebliebenen Antheils desselben hergestellt wird. Der durch Zusatz der Scheideflüssigkeit entstehende Niederschlag wird durch Filterpressen entfernt, die Lösung auf 40 bis 50° Brix eingedampft und von dem dabei sich noch weiter abscheidenden Niederschlage durch nochmalige Filtration befreit. Die Fabrikation der Scheideflüssigkeit kann schon vor Beginn des jährlichen Betriebes der Zuckerfabriken vorgenommen und die Kohlensäure zur Herstellung derselben den Gähräumen der Bierbrauereien u. s. w. entnommen werden.

Berichtigungen:

- Jahrg. XVI, No. 14, S. 2346, Z. 7 v. u. lies: »Dinitrophenanthrenchinon (Schmp. 290°)« statt »(Schmp. 29°)«.
- » » » 14, » 2534, » 8 v. u. lies: »Pinner« statt »Jawein«.
- » » » 15, » 2682, » 19 v. u. lies: »60 cem absoluten Alkohols« statt »6 cem absoluten Alkohols«.
- » » » 15, » 2660, » 19 v. o. lies: »Zinksulfat« statt »Kupfersulfat«.
- » » » 15, » 2693, » 14 v. o. lies: »Herter« statt »Gabriel«.
- » » » 15, » 2694, » 16 v. o. lies: »Volumenabnahme« statt »Volumenvermehrung«.
- » » » 16, » 2713, » 16 v. o. lies: »Tetrahydrofurfurtannin« statt »Tetrahydroururtannin«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. December 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 10. December 1883.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Fritz von Eynern, Strassburg;
M. Niemeyer, }
H. Bindewald, } Marburg;
Professor Guilio Monselise, Mantova;
Hermann Pohlmann, Sugar House, West-Farnham;
O. Borgmann, }
E. Fues, } Berlin;
H. Schiller-Wechsler, }
H. Stolte, } Berlin;
Rudolf Hefelmann, Berlin;
Dr. Heinrich Sattler, Heidelberg;
Jacob Nemirowsky, }
Aug. v. Lersner, }
Max Hamel, }
Ernst Burkard, }
Max Prater, } Dresden;
Mathias Bernstein, }
Siegfried Pollak, }
Richard Jacoby, }
Theodor Berberich, }
Theodor Schneider, Paris;
Dr. Isidor Soyka, München;
Eugen Romig, Berlin;
M. Dérivaux, Wesserling;
Paul Feist, }
Carl Daimler, }
Dr. Robert Kramer, } Strassburg;
Friedrich Schillow, }
T. J. Wrampelmeier, }

Sergei Chrennikoff,
 Albert Haas,
 Léon Flachet,
 William Herrick,
 Victor Lendecke,
 Theodor Mossig,
 Benedict Piek,
 John Prochazka,
 Anton Ulrich,
 Richard Wendel,

Mülhausen i./E.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Th. Rosenthal, } chem. Univers.-Laboratorium, Leipzig
 L. Scholvien, } (durch A. Weddige und H. Ost);
 Professor Pietro Albertoni, Genua (durch J. Guareschi
 und P. Giacosa);
 William Johnston } chem. Laboratorium der Academie,
 Saint, } München (durch H. v. Pechmann
 Georg Leser, } und Otto Fischer);
 Dr. M. Barth, Lehrer der landwirthschaftlichen Schule Helm-
 stedt (durch E. Schmidt und G. Baumert);
 Dr. Karl Kügler, Strassburg i./E., Judengasse 2 (durch
 F. A. Flückiger und A. Meyer);
 E. Ruhlmann, St. Denis près Paris, 11 rue des Poissonniers
 (durch G. de Beechi und J. Köchlin);
 Dr. Emil Scherks, chem. Instit. d. Univers. Strassburg i./E.
 (durch A. Beer und L. Wolff);
 Dr. A. Drewes, } École de Chimie, Genf (durch
 Robert Schmidlin, } C. Graebe und F. Gruny);
 Dr. Hermann Bödecker, Höchst a./M. (durch Fr. Runkel
 und J. Heckmann);
 Robt. J. Gow, 11 Hughes St. Highes Openshaw, Manchester
 (durch Watson Smith und L. Claisen);
 Clement W. Andrews, 47 Concord Square, Boston, Mass.
 U. S. A. (durch C. Loring Jackson und Hy. B. Hill);
 W. Stortenbeker, Fluweelen- } (durch J. M.
 burgwal No. 1, } Gravenhage } van Bem-
 E. A. Klobbie, Plein No. 4, } melen u. A.
 S. van Dissel, Leiden, chem. Laboratorium } P. N. Fran-
 Ruine } chimont);
 Max Lieber, Director der Strontian-Fabrik zu Rosslau a./E.
 (durch Karl Keferstein und G. Kraemer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

80. Annual Report of the Department of Mines, New South Wales for the year 1891. Sydney 1892.
85. Naturen, 1883. No. 10.
474. von Richter, Victor. A text-book of inorganic chemistry. Translation of the third German edition by Edgar F. Smith. Philadelphia 1883.
475. Remsen, Ira. Principles of theoretical chemistry with special reference the constitution of chemical compounds. Second edition. Philadelphia 1883.
26. von Fehling, Hermann. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band IV, Lfrg. 6. Braunschweig 1883.
1535. Ungar, E. und G. Bodländer. Der Zinngehalt der in verzinnten Conservebüchsen aufbewahrten Nahrungs- und Genussmittel und seine hygienische Bedeutung. Sep.-Abdr.
1534. Hantzsch, A. Die Condensationsprodukte des Acetessigäthers. Sep.-Abdr.
1533. Aschman, Camille. Sur le pouvoir additionnel des composés non saturés bivalents et les dérivés allyl-acétiques. Inaug.-Diss. Louvain 1883.
1552. Mingioli, Eustachio. Monografia sull analisi immediata delle olive ovvero le sostanze grasse o loro posto nella drupo dell' ulivo. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:

C. A. Martius.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

513. Robert Otto: Zur Werthschätzung der Lenz'schen Methode der Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat W. Lenz in der von Fresenius herausgegebenen Zeitschrift für analytische Chemie XXII, 393 einen Aufsatz veröffentlicht, worin er nach einem kurzen Hinweise auf die Gefahren, die die Verwendung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit sich bringt, und nachdem er hervorgehoben hat, dass verschiedene, wenn auch als »arsenfrei« oder »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels ihm mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas geliefert hätten, welches »nicht unbedeutende Mengen von Arsen in das saure Untersuchungsobject über-

führt«, die Behauptung aufstellt, dass sich einem solchen, arsenhaltigen Gase durch Waschen mit verdünnter Salzsäure der Arsengehalt entziehen liesse. »Ich wende, so sagt Lenz, bei meinen Versuchen ein System von vier Waschflaschen an, welche im Viereck auf einer dicken Eisenplatte aufgestellt sind und während des Versuches auf 60—70° C. erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen ungefähr 20 ccm Flüssigkeit. Die erste wird mit einer Mischung von einem Theile officineller (25procentiger) Salzsäure mit zwei Theilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Theile Säure und 4 Theilen Wasser, die dritte mit einer aus 1 Theile Säure und 8 Theilen Wasser, die vierte endlich mit reinem Wasser beschickt« — und weiter: »Das gewaschene Schwefelwasserstoffgas konnte stundenlang in warme verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne in derselben einen Niederschlag von Schwefelarsen zu veranlassen, während aus denselben Materialien bereitetes, aber nur mittelst einer oder zweier mit Wasser beschickten Waschflaschen gewaschenes Gas, schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von nicht unbedeutendem Arsengehalte erzeugte«. Das Waschwasser, so wird endlich noch in einer Anmerkung bemerkt, sei niemals gelb gewesen, habe also nicht das in neuester Zeit von Hans Schulze studirte colloidale Schwefelarsen enthalten können. Die einzige Form, worin sich Arsen aus dem Entwicklungsgefässe habe verflüchtigen können, »scheine Arsenwasserstoff, der bekanntlich in Wasser sich wenig löse, gewesen zu sein«.

In Anbetracht der Bedeutung dieser Angaben für die gerichtliche Chemie und auch für die Frage der völligen Desarsenirung der Salzsäure, mittelst Schwefelwasserstoff, erschien es mir angezeigt, dieselben durch eine Reihe von Controlversuchen auf den ihnen zukommenden Werth zu prüfen, zumal ich nicht recht begreifen konnte, auf welche Weise sich die Salzsäure aus dem in Rede stehenden Gase Arsen anzueignen im Stande sein sollte, und hierüber die in Rede stehende Mittheilung auch keinerlei Anschluss gewährt. Ja, ich gestehe es gleich hier, ich setzte von vornherein in die generelle Richtigkeit der Behauptung von Lenz gelinde Zweifel, die sich namentlich daraus ergaben, dass bislang noch nicht nachgewiesen wurde, dass der Arsenwasserstoff, ähnlich dem Phosphorwasserstoff, basische Eigenschaften zu äussern vermag, dass ferner Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff sich erst in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers zu Schwefelarsen und Wasserstoff umsetzen, durch auf 100° erwärmtes Wasser¹⁾ aber geleitet werden können, ohne auf einander einzuwirken,

¹⁾ Vergl. in dieser Beziehung meine Abhandlung: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in diesen Berichten XII, 215.

und dass endlich, zugegeben es fixirte Salzsäure aus dem in Rede stehenden Gase des Arsen, es sich dann nicht recht begreift, weshalb dieses nicht schon von der salzsäurehaltigen Flüssigkeit des Entwicklungsgefässes, mindestens grösstentheils, zurückgehalten werden sollte.

Zu dem Zwecke habe ich im Verein mit meinem Assistenten, Herrn Reuss, dem Vorgange von Lenz entsprechend, aus rohem, arsenhaltigem Schwefeleisen und roher, arsenhaltiger Salzsäure in einem Kipp'schen Apparate Schwefelwasserstoff in ruhigem Strome entwickelt, das Gas zunächst durch Wasser in einer Woulf'schen Flasche gewaschen, dann durch mehrere gleiche, mit Salzsäure von verschiedener Concentration beschickte und im Wasserbade während der ganzen Versuchsdauer auf 60—70° C. erwärmte Flaschen, hierauf durch eine grosse, mit kalter concentrirter Natronlauge, dann wieder durch eine mit Wasser beschickte, nicht erwärmte Woulf'sche Flasche streichen und es endlich in etwa 10 ccm reiner, arsenfreier Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1.85 eintreten lassen ¹⁾. Bei allen Versuchen blieb die Salzsäure in den Waschflaschen ungefärbt, auch völlig klar und wurde bei der Prüfung im Marsh'schen Apparat als arsenfrei erkannt. Hierzu erwärmte ich die Säure zunächst mit einigen Körnchen Kaliumchlorat, um den Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenes Arsen (zu Arsensäure) zu oxydiren, verdünnte sie dann mit Wasser, dunstete im Wasserbade ein, nahm den salzsäurefreien Rückstand in Wasser auf und brachte die so entstehende Lösung entweder unmittelbar oder nach dem Erwärmen mit reiner verdünnter Schwefelsäure, zur Ueberführung des Chlorkalium in Sulfat und zur Verjagung der Salzsäure, in jenen Apparat ²⁾. Dagegen konnte in der vorgelegten Salpetersäure regelmässig, wiederum mittelst des Marsh'schen Apparates, Arsen nachgewiesen werden. Selbstverständlich wurde nicht die Säure selbst geprüft, sondern der beim Verdunsten derselben im Wasserbade bleibende Rückstand, nach dem Aufnehmen in Wasser.

¹⁾ Der Verdampfungsrückstand von 50 g dieser Säure erwies sich im Marsh'schen Apparate als vollständig frei von Arsen.

²⁾ Dass diese Methode selbst den Nachweis minimalster Mengen von Arsen in Salzsäure gestattet, davon habe ich mich wiederholt überzeugt. So war es z. B. möglich, in dem Verdunstungsrückstand von 2 Litern 25 procentiger Salzsäure, welchen nur $\frac{1}{10}$ mg arsenige Säure hinzugefügt war, mittelst des in Rede stehende Verfahrens das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben, wieder zu finden. 2 Liter derselben Salzsäure, auf gleiche Weise, aber ohne vorherigen Zusatz von arseniger Säure, geprüft, erwiesen sich als frei von Arsen.

In Folgendem soll nun über die einzelnen Versuche kurz berichtet werden.

Versuch I. Die Menge des durch den Waschapparat hindurchgegangenen Schwefelwasserstoffs — in diesen wie in allen anderen Versuchen aus der Gewichtszunahme der Natronlauge entnommen — betrug 25 g, entsprechend 16.6 Normallitern. Die drei vor der Natronlauge eingeschalteten Waschflaschen enthielten beiläufig je 10 ccm. 8.5procentiger Salzsäure. Der Verdunstungsrückstand derselben gab nach vorübergehender Behandlung mit Schwefelsäure bei $\frac{3}{4}$ stündiger Dauer des Versuchs im Marsh'schen Apparate keinen Arsenspiegel. Der Verdunstungsrückstand der Salpetersäure hingegen lieferte schon innerhalb einiger Minuten einen ungefähr $\frac{1}{10}$ mg As_2O_3 entsprechenden Spiegel ¹⁾.

Versuch II. Durchgegangenes Schwefelwasserstoffgas 20 g = 13.3 Normallitern. Versuchsbedingungen im Uebrigen wie bei I. Die Salzsäure erwies sich bei $\frac{3}{4}$ stündiger Dauer des Marsh'schen Versuches als arsenfreie; die Salpetersäure lieferte innerhalb 15 Minuten einen auf ungefähr $\frac{1}{10}$ mg As_2O_3 geschätzten Spiegel.

Versuch III. $\text{H}_2\text{S} = 26 \text{ g} = 17.3$ Normallitern. Versuchsbedingungen und Resultate wie in II.

Versuch IV. Jede der 3 Waschflaschen enthielt 25 ccm 25procentiger Salzsäure. Durchgegangenes Gas 110 g = 73.3 Normallitern. Der Verdampfungsrückstand der Salzsäure wurde ohne vorherige Ueberführung des Chlorkalium in Sulfat geprüft. Kein Arsenspiegel bei $\frac{1}{2}$ stündiger Dauer des Versuches unter lebhaftester Wasserstoffentwicklung; Salpetersäure gab einen starken, auf mehr als 1 mg As_2O_3 geschätzten Spiegel.

Versuch V. Unter Anwendung von 75 ccm einer Salzsäure von dem specifischen Gewicht 1.10 und 72 g = 48 Normalliter Schwefelwasserstoff. Salzsäure, klar und farblos, nicht weiter geprüft. Salpetersäure enthielt reichliche Mengen von Arsen. Der in Wasser aufgenommene Verdampfungsrückstand derselben gab mit Chlorammonmagnesium einen erheblichen Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, welcher sich dem entsprechend beim Uebergiessen mit einer Lösung von Silbernitrat rothbraun färbte ²⁾.

¹⁾ Nach der Stärke desselben auf Grund der in Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. Aufl. 5 auf Seite 122 gegebenen Abbildungen hier wie in den anderen Fällen geschätzt.

²⁾ Bei Gelegenheit der oben erörterten Versuche glaube ich auch wahrgenommen zu haben, dass das aus einer gewissen Menge Schwefeleisen sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas anfangs reicher als später an Arsenwasserstoff ist. Wenn dem so ist, was übrigens nicht durch quantitative Versuche bewiesen wurde, so erklärt sich dieses vielleicht dadurch, dass zu Anfang der

Aus diesen Versuchen, die ich noch um einige, bei welchen die Mengen des durchpassirten Schwefelwasserstoffes nicht bestimmt, aber ähnliche Resultate erhalten wurden, vermehren könnte, ergibt sich wohl zur Genüge, dass Salzsäure nicht im Stande ist, arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas zu desarseniren, und dass deshalb die Lenz'sche Methode¹⁾ zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases als unbrauchbar bezeichnet werden muss.

Da daran wohl nicht gezweifelt werden kann, dass Lenz bei seinen Versuchen arsenhaltige Niederschläge erhalten hat, — an einer Stelle seiner Abhandlung spricht er geradezu von einem aus As_2S_3 bestehenden Niederschlage und giebt ausdrücklich an, dass er denselben nach der Methode von Fresenius-Babo auf Arsen geprüft habe — so wirft sich die Frage auf: Wie ist es möglich, dass in seiner Salzsäure unter den meinigen vollkommen oder nahezu gleichen Versuchsbedingungen arsenhaltige Niederschläge entstehen konnten? Ich vermüthe, — eine bestimmte Antwort wage ich nicht zu geben, kann wohl überhaupt bei Lage der Sache nicht gegeben werden — dass die Säure nicht rein gewesen ist, Körper enthalten hat, welche

Entwicklung das Gas reicher an Wasserstoff ist, d. h. an dem Stoff, welcher in statu nascondi das aus der arsenigen Säure der Salzsäure gebildete Arsensulfid zu Arsenwasserstoff reducirt, während in späteren Stadien, nachdem das ungeschwefelte Eisen aus dem Material verschwunden ist, der Arsenwasserstoff im Wesentlichen nur noch aus den geringen Arsenmengen des Schwefeleisens sich bildet. Dass nascirender Wasserstoff auf frisch gefälltes Schwefelarsen entsprechend der Gleichung:



einwirkt, und dass auch rohes Schwefeleisen mit reinen Säuren ein arsenhaltiges Gas liefert, habe ich früher (a. a. O.) nachgewiesen.

¹⁾ Nach einer gütigen brieflichen Mittheilung des Hrn. Dr. Lenz an mich sind die in der Salzsäure beobachteten Niederschläge gefärbt gewesen. In der ersten Waschflasche erhielt Lenz stets einen schmutzig bräunlichen, in den beiden weiteren Flaschen, besonders in der letzten, rein gelbe Niederschläge, welch' letztere in Ammoniak fast völlig löslich waren, im Fresenius-Baboschen Apparate unter Beobachtung der nöthigen Kautelen (vergl. W. Fresenius: Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle beim Arsennachweise in Zeitschr. f. analyt. Chem. XXII, 397) geprüft, starke Arsen Spiegel gaben und deshalb für Schwefeleisen gehalten wurden. Es wurde mir auch noch mitgetheilt, dass der Inhalt der ersten Waschflasche stets dunkler, mitunter röthlich erschienen sei, und dass hier möglicher Weise starrer Arsenwasserstoff sich gebildet haben könne. — Ob in dem salzsauren Filtrate von den arsenhaltigen Niederschlägen noch Arsen enthalten war, wurde leider nicht untersucht.

Arsenwasserstoff zu fixiren geeignet sind. Sollte die Säure etwa Chlor enthalten haben?¹⁾

Durch die Annahme eines Chlorgehaltes in der Lenz'schen Säure würde, wenigstens bis zu einem Grade, die Entstehung arsenhaltiger Niederschläge derselben ihre Erklärung finden können. Unaufgeklärt bliebe aber dann noch immer, weshalb das Desarsenirungsvermögen der Salzsäure Stunden hindurch sich gleichbleiben konnte, da doch wohl angenommen werden muss, dass die geringe Menge Chlor, die etwa in der Salzsäure enthalten gewesen sein konnte, durch den Schwefelwasserstoff bald in Salzsäure hätte übergeführt werden müssen. Oder sollte in dem Schwefelwasserstoffgase von Lenz nicht Arsenwasserstoff, sondern eine andere flüchtige Arsenverbindung enthalten gewesen sein? — Aber welche? — Dass bei meinen Versuchen Arsenwasserstoff die in Betracht kommende Verbindung war, glaubte ich übrigens durch einen besonderen Versuch constatiren zu sollen, namentlich auch deshalb, weil Lenz den experimentellen Beweis dafür nicht erbracht hat. Ich wusch zu diesem Zwecke das rohe Schwefelwasserstoffgas zunächst in 3 Flaschen durch warme Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10, leitete es dann durch 2 mit Natronlauge beschickte Flaschen und liess es schliesslich in eine Lösung von Silbernitrat im gleichen Gewicht Wasser eintreten. Es färbte sich diese bald gelb, unzweifelhaft in Folge der Bildung der neuerdings von Poleck und Thümmel studirten Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber²⁾, und schied auf Zusatz von Wasser schwarzes, metallisches Silber ab. Das saure Filtrat von diesem enthielt freie Salpetersäure und arsenige Säure; es gab dementsprechend, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, einen gelben Niederschlag von Silberarsenit. Als in das aus der letzten der beiden mit Natronlauge beschickten Flaschen entweichende, von Schwefelwasserstoff freie Gas ein mit einem Tropfen einer Silberlösung (1 = 2) betupfter Papierstreifen gehalten wurde, entstand ebenmässig der die Gegenwart von Arsenwasserstoff anzeigende gelbe, schwarz umrandete, sich beim Betupfen mit Wasser sofort völlig schwärzende Fleck.

Mögen nun aber die Sachen liegen, wie sie wollen, immer wird man von der in Rede stehenden Methode behaupten können, dass sie für forensische Zwecke unzulässig ist, weil sie des dazu unbedingt erforderlichen Grades allgemeiner Anwendbarkeit und Unfehlbarkeit

¹⁾ Ich bemerke ausdrücklich, dass die Säure, welche zu meinen Versuchen diente, völlig frei davon war; sie reagirte nicht im Geringsten auf Jodzinkstärkelösung, enthielt überhaupt, ausser kaum durch Blutlaugensalz erkennbaren Spuren von Eisen, keine fremdartigen Körper.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2435.

entbehrt. Angesichts dieses kann ich nur, nach wie vor, rathen, bei gerichtlichen Untersuchungen das Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, mittelst reiner, arsenfreier Salzsäure, zu entwickeln.¹⁾

Endlich will ich noch erwähnen, dass auch eine Reihe von Versuchen angestellt wurde, um zu entscheiden, ob vielleicht durch mässig (auf 60—70° C.) erwärmte und verdünnte Schwefelsäure (1 = 5) sich Schwefelwasserstoff desarseniren lässt. Die Resultate dieser Versuche, welche nach Analogie der oben besprochenen vorgenommen wurden, haben ergeben, dass das Arsenwasserstoffgas auch durch die Schwefelsäure nicht zurückgehalten wird.

Versuch I. Menge des passirten Schwefelwasserstoffs 60 g = 40 Normallitern. Die völlig farblos und klar gebliebene Schwefelsäure gab, nach Zusatz von etwas Salpetersäure — zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs u. s. w. — im Wasserbade bis zur Wiederverjagung der letzteren erwärmt, im Marsh'schen Apparate innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden nicht den geringsten Spiegel, wogegen der Verdampfungsrückstand der am Ende des Apparates vorgelegten Salpetersäure schon nach fünf Minuten einen starken, etwa 1 MgAs₂O₃ entsprechenden Arsenspiegel lieferte.

Versuch II. Menge des Schwefelwasserstoffs = 85 g = 56.6 Normallitern. Schwefelsäure klar und farblos und frei von Arsen (bei $\frac{1}{2}$ stündiger Versuchsdauer unter lebhafter Gasentwicklung). Salpetersäure lieferte nach kurzer Zeit einen wiederum auf beiläufig 1 MgAs₂O₃ geschätzten Arsenspiegel.

Zu den letzten beiden Versuchen dienten dieselben Sorten Schwefel-eisen und Salzsäure, die zu den anderen benutzt wurden.

Begreiflich ist die Frage, ob Salzsäure aus arsenwasserstoffhaltigem Schwefelwasserstoff Arsen aufnimmt oder nicht, auch von Belang für die Frage nach der völligen Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff. Eignet sich die Säure aus solchem, arsen-

¹⁾ Ein zu dem Zwecke sich recht wohl eignendes Schwefelbaryum erhält man, worauf ich unlängst von Hrn. Dr. Bischoff in Berlin gütigst aufmerksam gemacht wurde, zu einem sehr billigen Preise aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik in Berlin. Das Präparat, welches ich von dort bezogen habe, stellt eine grauschwarze, lockere, von weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, welche allerdings nicht gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 kg derselben, worin überhaupt ungefähr 38 pCt. in Salzsäure löslicher Substanz enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure 60 g Schwefelwasserstoff entwickeln. Das so gewonnene Gas war arsenfrei. Das Schwefelbaryum soll in jener Fabrik zur Darstellung von Rhodanbaryum dienen.

haltigem Gase Arsen an und zwar in einer nicht absolut unlöslichen Form, so wird man mittelst eines arsenhaltigen Schwefelwasserstoffgases aus Salzsäure das in dieser enthaltene Arsen nicht nur nicht völlig entfernen können, sondern man wird im Gegentheil die Säure noch mehr damit verunreinigen.

Braunschweig, 1. December 1883.

514. A. Hölzer: Zur Darstellung der Glycolsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Heft 14 dieser Berichte, S. 2814 giebt Hr. Kiliani eine neue Methode zur Darstellung der Glycolsäure, welche auf Oxydation des Glycerin's beruht. Da ich mich seit einiger Zeit damit beschäftigt habe, die Methoden zur Darstellung der Glycolsäure zu prüfen, sowie die Salze der Glycolsäure nochmals zu untersuchen, erlaube ich mir, schon jetzt eine Methode zur Darstellung der Glycolsäure mitzutheilen, nach welcher ich grosse Mengen schön krystallisirter Säure hergestellt habe.

Von den drei Hauptwegen zur Darstellung der Glycolsäure,

- 1) durch Verseifen von Monochloressigsäure,
- 2) durch Reduktion von Oxalsäure,
- 3) durch Oxydation von Kohlenhydraten

habe ich den ersten gewählt, jedoch führe ich die Verseifung in anderer Weise aus, als dies bisher geschah. Aus der Chloressigsäure erhält man durch Kochen mit Wasser Glycolsäure, diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass die entstehende Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwer aus der Glycolsäure zu entfernen ist und dadurch die Glycolsäure nicht krystallisirt.

An Stelle von Wasser kann man auch zur Verseifung der Monochloressigsäure Kalihydrat resp. Natronhydrat oder die Oxydhydrate der alkalischen Erdmetalle benutzen. Beide Methoden haben starke Uebelstände. Verseift man mit Kalilauge und scheidet man aus dem entstandenen Gemisch von Chlorkalium und Kaliumglycolat die Glycolsäure durch Chlorwasserstoffsäure ab, so ist es schwierig die grossen Mengen Chlorkalium von der Glycolsäure zu trennen. Man muss zu diesem Zweck sehr stark eindampfen, um möglichst viel Chlorkalium zum Auskrystallisiren zu bringen, es macht aber dann die Trennung des Chlorkaliums von der stark concentrirten Glycolsäure Schwierigkeiten und ist mit grossen Verlusten verknüpft. Man hat gewiss öfter

versucht, diesem Gemenge die Glycolsäure durch Aether zu entziehen, es ist dies eine wenig lohnende Arbeit, da eine wässrige Lösung von Glycolsäure nur sehr wenig Säure an Aether abgibt. Auf der Unkenntnis dieser Thatsache glaube ich, beruhen die schlechten Ausbeuten, die beim Arbeiten nach der genannten Methode erhalten wurden.

Verseift man Monochloressigsäure mit Aetzkalk, so erhält man hauptsächlich Diglycolsäure neben Glycolsäure und wird somit eine schwierige Trennung beider nöthig.

Nach folgender Methode erhält man reine Glycolsäure bei guter Ausbeute:

500 g Monochloressigsäure werden in 4 L Wasser gelöst und diese Lösung mit 560 g sehr fein pulverisirtem Marmor versetzt. Die ganze Masse wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Beim Zusatz des Kalkcarbonats löst sich ungefähr die Hälfte desselben schon in der Kälte, die andere Hälfte löst sich beim Erhitzen, welches so lange fortgesetzt werden muss, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich aufgehört hat. Es ist hierzu nöthig 2—3 Tage zu erhitzen. Hat die Kohlendioxydentwicklung aufgehört, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei und es lassen sich meist drei, bisweilen nur zwei Schichten von Krystallen unterscheiden.

Die obere Hauptschicht besteht aus äusserst feinen, weissen, mikroskopischen haarartigen Krystallen von wasserhaltigem Calciumglycolat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Darunter befindet sich eine Schicht von kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskop betrachtet als kleine sechsseitige Säulen erscheinen, es ist dies wasserfreies Calciumglycolat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$. Diese Schicht tritt nicht immer auf. Die unterste Schicht erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen regulären Octaëdern mit abgestumpften Ecken zusammengesetzt, es ist dies ein Doppelsalz von Chlorcalcium und Calciumglycolat, $\text{CaClC}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Aus den beiden letztgenannten Salzen erhält man das wasserhaltige Calciumglycolat durch Kochen mit Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt dann wasserhaltiges Salz aus. Das Doppelsalz wird beim Behandeln mit Wasser in Calciumglycolat und Chlorcalcium zerlegt.

Man stellt aus den beiden Salzen das wasserhaltige Calciumsalz her, um mit einer grossen Menge einer einheitlichen Substanz zu arbeiten. Zu diesem Zweck wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtrirt und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise eine grosse Quantität Lösung von Calciumglycolat, welches in einigen Tagen auskrystallisirt ist. Die Krystall-

masse vermag sehr viel Wasser und Mutterlauge mechanisch einzuschliessen; man entfernt die wässrige Chlorcalciumlösung, indem man die ganze Masse auf ein Tuch bringt, die Flüssigkeit nach Möglichkeit ausdrückt und dann mit der Presse stark presst. Man erhält so feste, harte Presskuchen, dieselben enthalten aber noch immer etwas Chlorcalcium; um sie von demselben zu befreien, zerbröckelt man die Masse und rührt dieselbe mit dem gleichen Gewicht Wasser an. Man erhält auf diese Weise nach einiger Zeit einen steifen Brei, den man wieder durch Pressen von der Chlorcalciumlösung befreit. Diese Operation wird so oft wiederholt bis nur noch Spuren von Chlorwasserstoffsäure durch Silberlösung angezeigt werden; hat man eine gute Presse zur Verfügung, so genügen zwei solcher Reinigungen vollkommen.

Auf diese Weise habe ich aus 500 g Chloressigsäure 495 g Calciumglycolat erhalten, d. h. 66.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Um aus dem lufttrockenen Calciumglycolat die Glycolsäure abzuscheiden zu können, ist es nothwendig, durch genaue Kalkbestimmungen die Menge der zur Abscheidung der Glycolsäure nöthigen Oxalsäure zu bestimmen. Diese Bestimmungen müssen sehr genau gemacht werden, da ein Ueberschuss an Oxalsäure das Krystallisiren der Glycolsäure verhindern kann. Man scheidet die Glycolsäure ab, indem man die berechnete Menge Oxalsäure in die kochende Lösung des Calciumglycolats in kleinen Mengen unter Umrühren einträgt. Die wässrige Lösung wird dann durch Filtriren vom Calciumoxalat getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft. Man dampft soweit ein, bis ein Tropfen der Lösung auf einer kalten Glasplatte anfängt zu krystallisiren oder wenn dies nicht sofort geschieht, doch nach weiterem ganz geringem Erwärmen der Glasplatte die Krystallisation eintritt. Ist die Glycolsäurelösung soweit eingedampft, so lässt man dieselbe abkühlen und bringt von dem krystallisirten Präparat einige Krystalltheilchen in die Flüssigkeit. Die Masse krystallisirt dann ziemlich schnell in dünnen blättchenartigen Krystallen von schöner weisser Farbe. Dampft man nicht so weit ein und stellt man die Lösung einige Tage über Schwefelsäure, so erhält man feste, durchsichtige, bis zu 1.5 cm grosse Krystalle. Die so erhaltenen Krystalle befreit man von Mutterlauge, indem man dieselben auf einen Trichter bringt, dessen Abfluss mit einigen grösseren Krystallen verdeckt ist, welche das Durchfallen der kleineren verhindern. Den Trichter steckt man in eine Flasche und setzt Flasche und Trichter unter einen Schwefelsäure-Exsiccator. Auf diese Weise erhielt ich aus 495 g Calciumglycolat 215 g sehr schön krystallisirte Glycolsäure, 74.9 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Hr. Dr. Henniges hatte die Freundlichkeit, die Krystallform zu bestimmen und fand, dass die Krystalle zum rhombischen System gehören, über diese Bestimmungen werde ich bei Veröffentlichung der ganzen Arbeit ausführlich berichten.

Das Kalksalz habe ich mehrfach hergestellt und oft analysirt, ich glaube, dass das lufttrockene Salz nach der Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ zusammengesetzt ist. Dieses Salz verlangt 21.38 pCt. CaO, viele Analysen ergaben einen zwischen 20.55 pCt. und 21.52 pCt. schwankenden Gehalt an CaO, je nachdem das Salz längere oder kürzere Zeit an der Luft gelegen hatte.

Die Analysen dreier in oben beschriebener Weise hergestellter Präparate gaben:

	A.	B.	C.
CaO	20.55	21.07	21.46 pCt.
CaO	20.73	21.16	21.52 »
CaO	20.84	—	— »
CaO	20.74	—	— »

Berechnet für $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$ 21.38 pCt. CaO.

Die Angaben über dieses Salz sind sehr verschieden, man hat demselben einen Wassergehalt von 1, 2, 3, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5 Molekülen zugeschrieben, ich glaube, diese Verschiedenheiten sind darauf zurückzuführen, dass das Salz häufig vor der Analyse über Schwefelsäure oder im Vacuum getrocknet worden ist, ich habe mich aber überzeugt, dass das Salz über Schwefelsäure fortwährend Wasser verliert.

Das oben erwähnte krystallisirte wasserfreie Salz gab bei der Analyse folgenden Kalkgehalt:

	Gefunden	Berechnet
CaO	29.74	29.47 pCt.
CaO	29.70	— »
CaO	29.79	— »

Die Analyse des Doppelsalzes lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
CaO	27.45	27.12	27.19	27.38 pCt.
Cl	17.46	17.52	17.53	17.36 »

Die erhaltene Glycolsäure hat den Schmelzpunkt $78^\circ C$.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	31.73	31.58 pCt.
H	5.52	5.26 »

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium.

516. H. Landolt: Ueber die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässrigen Lösungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit eine Säure, so fängt bekanntlich die nach der Vermischung zuerst vollkommen klare Flüssigkeit nach kurzer Zeit, und zwar einigen Secunden bis Minuten, an sich zu trüben, indem die vorhandene freie unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel zerfällt ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$). Wie ebenfalls bekannt ist, beginnt die Abscheidung des Schwefels um so schneller, je concentrirter die Lösungen sind, und ferner wird sie beschleunigt durch Temperaturerhöhung.

Indem ich mir die Aufgabe stellte, den Einfluss der Wassermenge sowie der Temperatur auf die Existenzdauer der unterschwefligen Säure näher zu ermitteln, handelte es sich zuerst um die Frage, ob unter gleichen Bedingungen jene Zeit überhaupt constant und mit der Uhr hinreichend sicher messbar ist. Einige Vorprüfungen zeigten bald, dass in der That übereinstimmende Zahlen resultiren, wenn in folgender Weise verfahren wird: In ein Becherglas bringt man eine abgemessene Menge wässriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in ein zweites ein ebenfalls bestimmtes Volum verdünnter Säure (Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w.), taucht in jedes Glas ein Thermometer und setzt beide in ein Wasserbad von gewisser Temperatur. Sind nach öfterem Umrühren die Thermometerstände gleich geworden, so giesst man plötzlich die eine Flüssigkeit in die andere und beginnt in demselben Augenblicke die Zeitmessung mittelst einer Secundenuhr. Kurz vor dem Momente der eintretenden Zersetzung, welcher durch einen Vorversuch annähernd bestimmt worden ist, hebt man das Becherglas gegen durchfallendes Licht, und sowie die erste Trübung von abgeschiedenem Schwefel erscheint, wird die Uhr arretirt. Ist die Concentration der Flüssigkeiten sowie die Temperatur der Art, dass die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure nicht mehr als etwa eine halbe Minute beträgt, so zeigen wiederholte Beobachtungen keine grösseren Differenzen als 1.5 Secunden, meist betragen dieselben bloss Zehntelsecunden. Bei grösseren Verdünnungen oder niedrigen Temperaturen erfolgt dagegen die Abscheidung des Schwefels sehr langsam, es zeigt sich dann Anfangs nur ein äusserst feiner milchiger Schimmer, der allmählich stärker wird, und man kann hier über die Zeitbestimmung etwas unsicher sein, so dass Abweichungen von mehreren Secunden auftreten. In diesen Fällen wird am zweckmässigsten die erste für das Auge soeben sichtbare Trübung als Merkmal genommen. Ueber die Grösse der unter verschiedenen Um-

ständen auftretenden Beobachtungsfehler gibt die nachfolgende Tabelle II. näheren Aufschluss.

Hat die Zersetzung der unterschwefligen Säure begonnen, so schreitet dieselbe allmählich weiter und der Zeitpunkt ihrer Beendigung schiebt sich um so weiter hinaus, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Diese Dauer kann bis zu mehreren Stunden betragen.

Nachdem festgestellt war, dass bei gleicher Zusammensetzung der Flüssigkeiten und gleicher Temperatur die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure constant ist, erschienen noch folgende Versuche nöthig:

a) Die Prüfung ob die Natur der zur Zersetzung angewandten Säure einen Einfluss ausübt. Zu diesem Zwecke wurden je 100 ccm Natriumhyposulfitlösung, enthaltend 3.95 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 100 ccm verschiedener wässriger Säuren von solchem Gehalt, dass gerade vollständige Zersetzung des Salzes erfolgen musste, zusammengebracht. Bei der Temperatur von 20° ergaben sich folgende Zeiten bis zur eintretenden Schwefelabscheidung:

Schwefelsäure	16.2	Secunden
Chlorwasserstoffsäure	15.8	»
Oxalsäure	16.1	»
Essigsäure	16.4	»

Diese Zahlen liegen vollständig innerhalb der Beobachtungsfehler (vergl. Tabelle II), es hat also die Natur der Säure resp. des aus derselben entstandenen Natriumsalzes keine Wirkung.

b) Um festzustellen, ob ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron oder andererseits von der hinzugesetzten Säure Veränderungen hervorbringen kann, wurden die Substanzen in den nachstehenden 4 Molekularverhältnissen gemischt. Das Salz war bei jedem Versuch in 100, die Säure (Oxalsäure) in 300 ccm Wasser gelöst, und nach der Mischung enthielt die Flüssigkeit stets auf 1 Molekül gebildeter $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 222 Moleküle Wasser oder auf je 1 g $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 35.0 g Wasser. Die Versuchstemperatur betrug 20° .

	Beobachtete Zeit
I. $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 4.5 g	8.3 Secunden
II. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 9.0 g	8.5 »
III. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 18.0 g	8.0 »
IV. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 27.0 g	8.0 »

Aus der Gleichheit der erhaltenen Zahlen folgt, dass ein Einfluss der genannten Art nicht stattfindet.

c) Endlich war zu versuchen, ob die absolute Menge Flüssigkeit eine Wirkung ausübt. Es wurden Lösungen von Natriumhyposulfit und Oxalsäure, welche in gleichem Volum die Körper in dem Molekularverhältniss $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ enthielten, in folgenden Mengen bei der Temperatur 20° zusammengebracht:

	Hyposulfitlösung	Oxalsäurelösung	Beobachtete Zeit
I.	100 ccm	100 ccm	16.2 Sekunden
II.	200 „	200 „	16.0 „
III.	300 „	300 „	16.0 „

Also auch in dieser Hinsicht tritt kein Einfluss zu Tage.

Nach diesen Vorprüfungen konnte dazu übergegangen werden, die Abhängigkeit der Existenzdauer der unterschwefligen Säure von der Menge des in der Mischung vorhandenen Wassers, sowie von der Temperatur zu bestimmen. Bei diesen Versuchen wurde zur Zersetzung des Natriumhyposulfits Oxalsäure angewandt und die Körper stets in dem Molekularverhältniss $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ in verschieden concentrirten Lösungen zusammengebracht. Als Grenzen der Verdünnungen mussten 51—280 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil entstandener $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und als Temperaturgrenzen 10° und 50° innegehalten werden, weil ausserhalb dieser Verhältnisse entweder eine zu grosse Langsamkeit oder andererseits Schnelligkeit in der Zersetzung der unterschwefligen Säure eintrat, welche die Zeitbestimmung zu unsicher machte. Indem ich mich bemühte, genau die Temperaturen 10° , 20° , 30° , 40° , 50° anzuwenden, war noch auf folgenden Punkt zu achten: die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch eine Säure ist, wie bereits J. Thomsen ¹⁾ nachgewiesen hat, mit einer Wärmeabsorption verknüpft, es sinkt daher die Temperatur im Momente des Mischens der zwei Flüssigkeiten um eine gewisse Grösse und zwar betrug diese bei den angewandten Flüssigkeitsmengen 0.2 bis 0.8° . Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, wurde bei jeder Mischung durch einen Vorversuch die eintretende Temperaturerniedrigung bestimmt und hierauf sowohl die Natriumhyposulfit- wie die Oxalsäurelösung um diesen Betrag höher erwärmt, so dass nach dem Zusammengiessen sich möglichst genau der verlangte Thermometerstand einstellte. Diesen letzteren immer mit Sicherheit hervorzurufen und ferner so lange constant zu erhalten, bis die Zersetzung der unterschwefligen Säure begann, bot indess namentlich bei den verdünnteren Mischungen und höheren Temperaturen einige Schwierigkeit und es war häufig nicht zu vermeiden, dass das Thermometer während

¹⁾ Diese Berichte V, 1015.

der Zeitbestimmung um einige Zehntel Grade sank. Da die Existenzdauer der unterschwefligen Säure sich mit der Temperatur sehr rasch ändert, so bedingt dieser Umstand zum Theil die Differenzen in den Beobachtungen. — Schliesslich ist noch zu bemerken, dass zu den Zeitmessungen eine Secundenuhr von C. L. Weidemann in Genf benutzt wurde, deren Zeiger sich nacheinander auslösen, arretiren und auf den Nullpunkt zurückführen liess. Das Zifferblatt war in fünfstel Secunden getheilt.

Zur Heratellung der Mischungen dienten folgende Flüssigkeiten, welche bei 19° dargestellt und bei derselben Temperatur mit Pipetten abgemessen wurden:

1. Oxalsäurelösung mit 63 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ im Liter. 100 ccm = 102.118 g enthalten 4.5 g $C_2H_2O_4$ und 97.618 g Wasser.
2. Natriumhyposulfitlösung A mit 62 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ im Liter. 100 ccm = 103.132 g enthalten 3.95 g $Na_2S_2O_3$ und 99.182 g Wasser.
3. Natriumhyposulfitlösung B mit 124 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ im Liter. 100 ccm = 106.224 g enthalten 7.9 g $Na_2S_2O_3$ und 98.324 g Wasser.
4. Wasser von der Temperatur 19°. 100 ccm = 99.846 g.

Mit Hilfe dieser Flüssigkeiten sind acht verschiedene Mischungen hergestellt worden, deren Zusammensetzung aus nachstehender Tabelle I ersichtlich ist. Die zu der Natriumhyposulfit- und Oxalsäurelösung zugesetzte Wassermenge (Col. 4) wurde vor dem Mischen auf die beiden Flüssigkeiten zu gleichen Hälften vertheilt.

Tabelle I.

Mischung No.	Gemischte Volume			Berechnete Gewichtsmengen der Substanzen			Ent- standene Menge $H_2S_2O_3$ g	Die Mischung enthält nach der Zersetzung:	
	Hypo- sulfit- lösung ccm	Oxal- säure- lösung ccm	Wasser ccm	$Na_2S_2O_3$ g	$C_2H_2O_4$ g	H_2O g		Gramme Wasser auf 1 g $H_2S_2O_3$	Moleküle Wasser auf 1 g $H_2S_2O_3$
I.	B. 100	200	—	7.9	9.0	293.560	5.7	51.50	326
II.	A. 100	100	—	3.95	4.5	196.800	2.85	69.05	437
III.	A. 100	100	100	3.95	4.5	296.646	2.85	104.09	659
IV.	A. 100	100	200	3.95	4.5	396.492	2.85	139.12	881
V.	A. 50	50	150	1.975	2.25	248.169	1.425	174.15	1108
VI.	A. 50	50	200	1.975	2.25	298.092	1.425	209.19	1325
VII.	A. 50	50	250	1.975	2.25	348.015	1.425	244.22	1547
VIII.	A. 50	50	300	1.975	2.25	397.938	1.425	279.25	1769

Für jede dieser Mischungen sind bei mehrfacher Wiederholung der Versuche folgende Zeiten bis zum Eintritt der Schwefelabscheidung beobachtet worden:

Tabelle II.

Mischung No.	Temperatur	Beobachtete Existenzdauer der unterschwefligen Säure in Sekunden	Mittel Sekunden
I.	10°	22.0 — 22.0 — 21.0	21.7
	20°	12.0 — 10.9 — 11.7	11.5
	30°	6.5 — 6.4	6.45
	40°	3.4 — 3.9 — 3.5	3.6
	50°	2.4 — 2.0	2.2
II.	10°	29.5 — 27.0 — 30.0	28.8
	20°	16.5 — 16.0 — 15.6 — 16.6 — 16.0 15.5 — 16.5 — 16.2 — 16.0 — 16.0	16.1
	30°	9.2 — 8.0 — 9.0	8.7
	40°	5.0 — 4.4 — 4.7	4.7
	50°	3.0 — 3.2	3.1
III.	10°	42.6 — 44.0 — 45.2 — 41.4	43.3
	20°	24.5 — 23.5	24.0
	30°	13.0 — 12.5	12.75
	40°	7.3 — 6.9 — 6.4 — 7.8	7.1
	50°	4.4 — 4.1 — 4.7	4.4
IV.	10°	58.0 — 57.5 — 56.0 — 58.8 — 59.7	58.0
	20°	32.0 — 32.0 — 32.5 — 34.0	32.6
	30°	17.2 — 16.4 — 15.8	16.5
	40°	9.0 — 9.4	9.2
	50°	5.0 — 6.0 — 5.8	5.6
V.	10°	73.0 — 75.0 — 71.9 — 76.1	74.0
	20°	40.5 — 40.5 — 38.5 — 42.0	40.4
	30°	20.1 — 21.0	20.55
	40°	11.4 — 11.1 — 12.8 — 11.7 — 10.0	11.4
	50°	6.8 — 7.3	7.05
VI.	10°	87.0 — 83.8 — 87.8	86.2
	20°	48.0 — 49.0 — 49.2 — 47.5	48.4
	30°	25.5 — 26.7 — 24.8	25.5
	40°	15.0 — 14.2 — 14.7	14.6
	50°	8.5 — 9.2 — 7.8	8.5

Mischung No.	Temperatur	Beobachtete Existenzdauer der unterschwefligen Säure in Sekunden	Mittel Sekunden
VII.	10°	105.5—100.9—97.0—102.2—104.7	102.1
	20°	54.5—59.1—55.6—60.0—55.6—56.8	56.9
	30°	29.8—29.0—30.0	29.6
	40°	16.2—16.6	16.4
	50°	10.3—9.6—11.0	10.3
VIII.	10°	116.0—121.0—118.2	118.4
	20°	65.0—63.0—61.5—66.5	64.0
	30°	32.0—33.0—32.2—34.8	33.0
	40°	20.5—19.2—18.8	19.5
	50°	11.6—11.2	11.4

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich Folgendes:

1. Bezüglich des Einflusses verschiedener Wassermengen auf die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure findet man, dass die letztere stets um so grösser wird, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Um das Verhältniss näher festzustellen, wurden die für eine bestimmte Temperatur beobachteten Existenzzeiten E durch die Anzahl Gewichtstheile Wasser n dividirt, welche auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ in den verschiedenen Mischungen enthalten waren. Der Quotient $\frac{E}{n}$ giebt dann die verzögernde Wirkung von je 1 Gewichtstheil Wasser an. Diese Rechnung ist in der folgenden Tabelle III ausgeführt.

Tabelle III.

Mischung No.	Gew.-Theile Wasser auf 1 Gew.-Theil $H_2S_2O_3$	Temp. 10°		Temp. 20°		Temp. 30°		Temp. 40°		Temp. 50°	
		E	$\frac{E}{n}$								
I.	51.50	21.7	0.421	11.5	0.223	6.45	0.125	3.6	0.0699	2.2	0.0427
II.	69.05	28.8	0.417	16.1	0.232	8.7	0.126	4.7	0.0680	3.1	0.0449
III.	104.09	43.3	0.416	24.0	0.230	12.75	0.122	7.1	0.0682	4.4	0.0428
IV.	139.12	58.0	0.417	32.6	0.234	16.5	0.119	9.2	0.0661	5.6	0.0408
V.	174.15	74.0	0.425	40.4	0.232	20.55	0.118	11.4	0.0655	7.05	0.0405
VI.	209.19	86.2	0.412	48.4	0.231	25.5	0.122	14.6	0.0698	8.5	0.0406
VII.	244.22	102.1	0.418	56.9	0.233	29.6	0.121	16.4	0.0672	10.3	0.0422
VIII.	279.25	118.4	0.424	64.0	0.229	33.0	0.118	19.5	0.0698	11.4	0.0408

Vergleicht man die bei einer bestimmten Temperatur erhaltenen Quotienten $\frac{E}{n}$ mit einander, so fällt eine so nahe Uebereinstimmung derselben in die Augen, dass unzweifelhaft der Einfluss von je 1 Gewichtstheil Wasser als ein völlig constanter angesehen werden darf. Es folgt daher der Satz:

Die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in ihren wässerigen Lösungen ist bei constanter Temperatur genau proportional der auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtstheile Wasser.

Wird das Mittel der aus den 8 Mischungen resultirenden Quotienten genommen, so erhält man für eine beliebige Lösung mit n Gewichtstheilen Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ folgende Formeln zur Berechnung ihrer Erhaltungszeit in Secunden:

Temperatur 10°	$E = 0.419 n$
» 20°	$E = 0.231 n$
» 30°	$E = 0.121 n$
» 40°	$E = 0.0681 n$
» 50°	$E = 0.0418 n$

Die so berechneten Existenzzeiten weichen von den beobachteten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, in den meisten Fällen nur um Bruchtheile von Secunden ab.

Tabelle IV.

Mischung No.	n	Temp. 10°			Temp. 20°			Temp. 30°			Temp. 40°			Temp. 50°	
		Rechn. E	Beob. E	Diff.	Rechn. E	Beob. E									
I.	51.50	21.6	21.7	-0.1	11.9	11.5	+0.4	6.2	6.5	-0.3	3.5	3.6	+0.1	2.2	2.2
II.	69.05	28.9	28.8	+0.1	16.0	16.1	-0.1	8.4	8.7	-0.3	4.7	4.7	0.0	2.9	3.1
III.	104.09	43.6	43.3	+0.3	24.6	24.0	+0.6	12.6	12.8	-0.2	7.1	7.1	0.0	4.4	4.4
IV.	139.12	58.3	58.0	+0.3	32.1	32.6	-0.5	16.8	16.5	+0.3	9.5	9.2	+0.3	5.8	5.6
V.	174.15	73.0	74.0	-1.0	40.2	40.4	-0.2	20.6	20.6	0.0	11.9	11.4	+0.5	7.3	7.1
VI.	209.19	87.7	86.2	+1.5	48.3	48.4	-0.1	25.3	25.5	-0.2	14.2	14.6	-0.4	8.7	8.5
VII.	244.22	102.3	102.1	+0.2	56.4	56.9	-0.5	29.6	29.6	0.0	16.6	16.4	+0.2	10.2	10.3
VIII.	279.25	117.0	118.4	-1.4	64.5	64.0	+0.5	33.8	33.0	+0.8	19.0	19.5	-0.5	11.7	11.4

Die Proportionalität zwischen der Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure und der Wassermenge drückt sich selbstverständlich auch aus, wenn man die letztere in Molekülen angiebt. Dividirt man die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Existenzzeiten E durch die Anzahl Moleküle Wasser m, welche auf 1 Molekül $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorhanden sind (siehe Tabelle I), so ergeben sich wieder constante Quotienten. Tabelle V enthält diese Rechnung.

Tabelle V.

Mischung No.	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ m	Tempe- ratur 10°	Tempe- ratur 20°	Tempe- ratur 30°	Tempe- ratur 40°	Tempe- ratur 50°
		$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$
I.	326	0.0666	0.0353	0.0198	0.0110	0.00681
II.	437	0.0659	0.0368	0.0199	0.0108	0.00709
III.	659	0.0657	0.0364	0.0193	0.0108	0.00668
IV.	881	0.0658	0.0370	0.0187	0.0104	0.00636
V.	1103	0.0671	0.0366	0.0186	0.0103	0.00636
VI.	1325	0.0651	0.0365	0.0192	0.0110	0.00642
VII.	1547	0.0660	0.0368	0.0191	0.0106	0.00666
VIII.	1769	0.0669	0.0362	0.0186	0.0110	0.00644
Mittel:		0.0661	0.0365	0.0192	0.0107	0.00673

2. Der Einfluss, welchen die Temperatur auf die Existenzzeit der unterschwefligen Säure ausübt, lässt sich aus nachstehender Tabelle VI. ersehen:

Tabelle VI.

Temp.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	n = 51.50	n = 69.05	n = 104.09	n = 139.12	n = 174.15	n = 209.19	n = 244.22	n = 279.25
	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.	E. Diff.
10°	21.7	28.8	43.3	58.0	74.0	86.2	102.1	118.4
+	10.2	12.7	19.3	25.4	33.6	37.8	45.2	54.4
20°	11.5	16.1	24.0	32.6	40.4	48.4	56.9	64.0
+	5.0	7.4	11.2	16.1	19.8	22.9	27.3	31.0
30°	6.5	8.7	12.8	16.5	20.6	25.5	29.6	33.0
+	2.9	4.0	5.7	7.3	9.2	10.9	13.2	13.5
40°	3.6	4.7	7.1	9.2	11.4	14.6	16.4	19.5
+	1.4	1.6	2.7	3.6	4.3	6.1	6.1	8.1
50°	2.2	3.1	4.4	5.6	7.1	8.5	10.3	11.4

Man bemerkt, dass: 1) bei jeder der angewandten Mischungen die Zersetzung um so rascher eintritt, je höher die Temperatur ist; 2) der beschleunigende Einfluss der Wärme mit dem Steigen derselben sich immer mehr vermindert, es werden die einer Temperaturerhöhung von 10° entsprechenden Abnahmen in den Existenzzeiten fortwährend kleiner; 3) die Verminderung der Existenzdauer für die Temperaturdifferenz von 10° um so beträchtlicher ist, je mehr Wasser die Lösungen enthalten.

Ich habe versucht, den Einfluss der Temperatur sowie der Wassermenge durch Combination sämtlicher Beobachtungen in eine Formel zusammen zu fassen, deren Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Es ergab sich:

$$E_t = n(0.6428 - 0.02553t + 0.000272t^2)$$

wobei n eine zwischen 51 und 279 liegende Anzahl Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ und t eine zwischen 10° und 50° befindliche Temperatur bedeutet. Die berechneten Werthe sind mit dem Mittel der Beobachtungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VII.

Mischung No.	Temp. 10°			Temp. 20°			Temp. 30°			Temp. 40°			Temp. 50°		
	Rechn. E	Beob. E	Diff.												
I.	21.4	21.7	-0.3	12.4	11.5	+0.9	6.3	6.5	-0.2	2.9	3.6	-0.7	2.4	2.2	+0.2
II.	28.6	28.8	-0.2	16.6	16.1	+0.5	8.4	8.7	-0.3	3.9	4.7	-0.8	3.2	3.1	+0.1
III.	43.2	43.3	-0.1	25.1	24.0	+1.1	12.7	12.8	-0.1	6.0	7.1	-1.1	4.8	4.4	+0.4
IV.	57.7	58.0	-0.3	33.5	32.6	+0.9	16.9	16.5	+0.4	7.9	9.2	-1.3	6.4	5.6	+0.8
V.	72.2	74.0	-1.8	42.0	40.4	+1.6	21.2	20.6	+0.6	9.9	11.4	-1.5	8.1	7.1	+1.0
VI.	86.7	86.2	+0.5	50.4	48.4	+2.0	25.5	25.5	0.0	11.9	14.6	-2.7	9.7	8.5	+1.2
VII.	101.3	102.1	-0.8	58.8	56.9	+1.9	29.7	29.6	+0.1	13.9	16.4	-2.5	11.3	10.3	+1.0
VIII.	115.8	118.4	-2.6	67.3	64.0	+3.3	34.0	33.0	+1.0	15.9	19.5	-3.6	12.9	11.4	+1.5

Wie ersichtlich, giebt die Formel Zahlen, welche mit dem Mittel der Versuche meist befriedigend übereinstimmen; auch bei den verdünnteren Lösungen, wo grössere Abweichungen auftreten, liegen, wie eine Vergleichung mit Tabelle II zeigt, die berechneten Werthe noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungen. Für die Temperaturen

20° und 50° liefert die Formel durchweg etwas zu hohe, für 40° zu niedrige Zahlen und zwar zeigen sich in dem letztern Fall auch die stärksten Differenzen.

Schliesslich führe ich betreffs der plötzlich beginnenden Zersetzung der unterschwefligen Säure noch folgende Beobachtungen an: Fügt man zu einem frisch dargestellten und noch klaren Gemenge von Natriumhyposulfitlösung und Oxalsäure etwas früher bereitete, schon getrübe Mischung, so wird die Schwefelabscheidung in der erstern Flüssigkeit dadurch nicht beschleunigt. Ebenso wenig kann die Zerlegung mittelst Durchleitens eines elektrischen Stromes hervorgerufen werden. Endlich hat auch das Licht keinen Einfluss, es tritt im Dunkeln eine wesentliche Verzögerung der Reaktion nicht ein. Dagegen kann die Existenzdauer der unterschwefligen Säure sehr verlangsamt werden durch Zusatz von Alkohol. Beispielsweise zeigte eine Mischung von 50 ccm Hyposulfitlösung A, 50 ccm Oxalsäure (beide von den früher angeführten Concentrationen), 100 ccm Wasser und 100 ccm absolutem Alkohol bei der Temperatur 20° erst nach 81 Secunden Abscheidung von Schwefel, während wenn statt Alkohol ebenso viel Wasser genommen wird, die Zersetzung schon nach 48 Secunden eintritt. Ferner erhielt sich ein Gemenge von 50 ccm Hyposulfitlösung, 50 ccm Oxalsäure, 100 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol 510 Secunden = 8 Minuten 30 Secunden lang klar; bei Ersetzung des Alkohols durch 200 ccm Wasser hätte die Existenzdauer bloß 64 Secunden betragen.¹⁾

Auf eine Erörterung der Vorstellungen, welche man sich etwa über die Ursache der bloß temporären Existenz der unterschwefligen Säure bilden kann, möchte ich erst eingehen, wenn die Untersuchung einer Anzahl ähnlicher Vorgänge, mit der ich eben beschäftigt bin, zu Ende gelangt ist.

¹⁾ Im Jahresbericht f. Ch. 1876, 223 findet sich die Mittheilung, dass nach T. A. Edison das unterschwefligsaure Natron in Terpentinöl in beträchtlicher Menge löslich sein soll, wobei das letztere seinen Geruch fast vollkommen verliere. Ich hoffte durch Versetzen einer solchen Lösung mit eisessig Flüssigkeiten zu erhalten, in welchen die freie unterschweflige Säure unzerlegt bleibt. Es zeigte sich jedoch, dass jene Angabe nicht richtig ist: 100 Theile Terpentinöl nehmen bei gewöhnlicher Temperatur von entwässertem Natriumhyposulfit bloß 0.055 Theile und von krystallisirtem gar nichts auf; ebenso war keine Abnahme des Geruches zu bemerken.

516. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Thiophen- und Pyrrolgruppe.

(Eingegangen am 21. December.)

Veranlasst durch die grosse Aehnlichkeit, welche das Thiophen und seine bisher dargestellten Derivate mit dem Benzol und dessen Abkömmlingen zeigen, sprach ich schon gelegentlich meiner ersten Publikation über den Gegenstand die Vermuthung aus, dass eine, der Gruppe der aromatischen Verbindungen analoge Reihe von Körpern bestehe, welche diesen in Bezug auf Eigenschaften und Reaktionen gleichen, sich von denselben aber dadurch unterscheiden, dass in ihnen die eine der 3 bivalenten Acetylgruppen, welche das Benzolmolekül bilden, durch ein Schwefelatom ersetzt sei. Die bisherigen Untersuchungen haben diese Vermuthung bestätigt. Schon vor einigen Monaten konnten Hr. Kreis und ich die Thiophensulfosäure



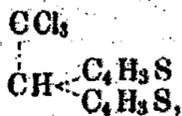
und deren Derivate, sowie die der Benzoësäure entsprechende Thiophensäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{S} \text{---} \text{COOH}$, beschrieben und dabei eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Benzolsulfosäure und der Benzoësäure konstatiren, dass, zumal bei der Thiophensäure, ohne eine Elementaranalyse oder die unten beschriebene Isatinprobe, eine Verschiedenheit von der entsprechenden aromatischen Säure kaum entdeckt werden kann.

Durch die Liberalität befreundeter Fabrikanten in den Stand gesetzt, sowohl das Thiophen, als auch dessen nächst höheres Homologes in grösseren Mengen zu erhalten, habe ich nunmehr begonnen, in Gemeinschaft mit mehreren jüngern Fachgenossen, das Thema einer eingehenden Bearbeitung zu unterwerfen. Ohne heut auf die Einzelheiten der bisher erlangten Resultate eingehen zu wollen, möchte ich doch, vor Schluss des Jahres, das Feld, dessen Anbau gegenwärtig in meinem Laboratorium unternommen ist, einigermaßen charakterisiren, und ich erlaube mir daher, über die bisher erlangten Ergebnisse einige kurze Mittheilungen zu machen.

Einfache Condensationsprodukte des Thiophens.

Nach Versuchen, mit welchen die Hrn. A. Peter und A. Comey beschäftigt sind, gleicht das Thiophen auch insofern den aromatischen Kohlenwasserstoffen, als es die Baeyer'schen und die Friedel- und Crafts'schen Condensationserscheinungen liegt. Mit Chloral z. B.

gibt dasselbe, bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure, das schön krystallisierende



welches durch alkoholisches Kali in ähnlicher Weise, wie das von Baeyer untersuchte Benzolderivat verändert wird. Mit Bromal entsteht ein ganz ähnliches Produkt. Das mittelst Methylal erhaltene, dem Diphenylmethan entsprechende »Dithiönylmethan« gleicht seinem aromatischen Analogon so vollkommen, dass es mit demselben sogar den intensiven und charakteristischen Geruch nach Orangen theilt. Ausser durch den höheren Schmelzpunkt, kann es indess von ihm leicht durch seine Reaktion mit Isatin unterschieden werden. Gegen Isatin und Schwefelsäure in der Kälte wirkungslos, giebt es beim Erhitzen damit alsbald die prachtvoll blaue Indopheninreaktion, ein Verhalten, das offenbar auf der, in der Hitze eintretenden Abspaltung von Thiophen beruht. Diese Reaktion ist fast für alle Derivate des Thiophens charakteristisch. So verhalten sich die Thiophensulfosäure und deren Derivate, die Thiophensäure u. s. w. in der Kälte gegen Isatin und Schwefelsäure ganz indifferent. Erhitzt man aber die Mischung, so tritt alsbald die tiefblaue Farbe der schwefelsauren Indopheninlösung auf.

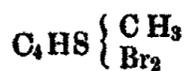
Für die Nomenclatur der entstehenden zahlreichen Verbindungen ist es nothwendig, das dem Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, zu Grunde liegende Radikal $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, welches sich zu jenem verhält, wie das Phenyl zum Benzol, mit einem besondern Namen zu belegen. Da die Bezeichnung »Thiophenyl« wegen drohender Verwechslung mit schwefelhaltigen Phenylverbindungen ausgeschlossen ist, so möchte ich für die Gruppe $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, den aus »Thiophenyl« durch Zusammenziehung gebildeten Namen: »Thiönyl« vorschlagen.

Die Friedel- und Crafts'sche Reaktion muss bei dem Thiophen mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, weil dasselbe durch einen grösseren Ueberschuss von Chloraluminium unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Mit Chlorbenzyl, Chlorbenzoyl, Chlorphtalyl und einer kleinen Menge Chloraluminium versetzt, reagirt es indessen in glatter Weise. Mittelst Chlorbenzoyl wird so z. B. das gut krystallisierende, dem Benzophenon analoge Phenylthiönylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, gebildet, welches mit Hydroxylamin eine gut charakterisirte Isonitrosoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}(\text{NOH}) \text{---} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, bildet und welches sich beim Erhitzen mit Natronkalk glatt in Benzoesäure und Thiophen spaltet. Das Keton giebt, mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, sehr schön die Indopheninreaktion.

Die Untersuchung zahlreicher Reaktionen, die in einer, der angedeuteten ähnlichen Richtung verlaufen, ist im Gange.

Homologe des Thiophens.

Da leider das Monobromthiophen nur schwer zu erhalten ist — beim Bromiren erhält man stets in grosser Menge die zweifach gebromte Verbindung — so wurde die Fittig'sche Synthese, die hier wohl ohne Zweifel anwendbar sein wird, bisher noch nicht mit Erfolg durchgeführt. Dagegen finden sich, wie durch die Laubenheimer'sche Reaktion für das Toluol und das Xylol schon höchst wahrscheinlich gemacht, in diesen beiden Bestandtheilen des Theers homologe Thiophene, von welchen ich bisher, — gemeinschaftlich mit Hrn. Kreis — den Begleiter des Toluols, das Methylthiophen untersucht habe. Wie ich schon früher mittheilte, enthält das im Handel vorkommende reinste Theertoluol kleine Mengen von Schwefel und geht nach dem Schütteln mit Schwefelsäure sowohl dieses, als auch der Fähigkeit, die Laubenheimer'sche Reaktion zu geben, verlustig. Auf meine Bitte hatte mein verehrter Freund, Hr. Dr. Caro in Ludwigshafen, die grosse Güte, den Schwefelsäureextrakt von 2000 Kilo Toluol auf Sulfosäure verarbeiten zu lassen und aus dieser, durch Destillation ihres Bleisalzes mit Salniak, die Sulfogruppe zu eliminiren. So erhielt er mehrere Kilogramme eines Oeles, welches er mir freundlichst zur Verfügung stellte, und welches nach wenigen Rektifikationen constant bei 110° überging. Dasselbe enthält 5 pCt. Schwefel und scheint darnach aus ca. 15 pCt. Methylthiophen und 85 pCt. Toluol zu bestehen. Es besitzt einen intensiven Geruch nach Kohlrüben und zeigt die Laubenheimer'sche Reaktion in unvergleichlich intensiverer und schönerer Weise als das gewöhnliche Toluol des Theers. Die Isolirung des Methylthiophens selbst ist mir bisher noch nicht gelungen. Wohl aber ist es leicht, nach dem für die Gewinnung des Dibromthiophens beschriebenen Verfahrens aus dem Oel das Dibrommethylthiophen in chemisch reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe bildet ein, den gebromten aromatischen Kohlenwasserstoffen durchaus ähnliches Oel, welches bei 227—229° (uncorr.) unzersetzt siedet und dessen Analyse zu der Formel



führte.

Die Versuche zur Isolirung des Methylthiophens selbst werden fortgesetzt und hoffentlich bald zum Ziele führen, obwohl sie Schwierigkeiten bieten, die nach den, bei der Gewinnung des reinen Thiophens gemachten Erfahrungen keineswegs erwartet werden konnten.

Da auch Xylol und Cumol aus Theer die Laubenheimer'sche Reaktion zeigen, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass sich aus ihnen die nächst höheren Homologen des Thiophens werden erhalten lassen.

Die Thiophensulfosäure

hat Hr. Weitz zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Ausser einer grössern Anzahl von Salzen hat derselbe das Chlorid, Amid, Anilid und den Aethyläther untersucht und er ist damit beschäftigt dieselbe in die Sulfinsäure, $C_4H_3S-SO_2H$, und das Mercaptan C_4H_3S-SH , überzuführen, welches letztere um so mehr Interesse verdient, als es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Phenol des Thiophens, C_4H_3S-OH , darzustellen.

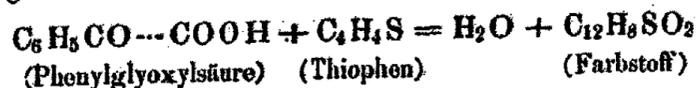
Schwefelhaltige Theerfarbstoffe.

Das Thiophen ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe schöner Farbstoffe, von denen einige bisher untersucht worden sind.

a) Thiophen und Phenylglyoxylsäure.

Nach Claïsen giebt Benzol mit Phenylglyoxylsäure und deren Derivaten violett rothe Farbstoffe, welche indessen, wie ich zeigte, aus einem Thiophengehalt des angewandten Benzols hervorgehen. Mit Hilfe von Thiophen lassen sich diese Farbstoffe mit Leichtigkeit in jeder Menge erhalten.

Vermischt man Eisessiglösungen von Phenylglyoxylsäure und Thiophen, fügt vorsichtig concentrirte Schwefelsäure hinzu und giesst nach einigen Stunden in Wasser, so scheiden sich prachtvoll rothe Flocken ab, die abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Der neue Körper, mit dessen Untersuchung Hr. Dr. Constan beschäftigt ist, ergab einen für die Formel $C_{12}H_8SO_2$ stimmenden Schwefelgehalt und entsteht also wahrscheinlich nach der Gleichung:



Derselbe löst sich in Chloroform mit carmoisinrother, in Schwefelsäure mit prachtvoller, tief violetter Farbe auf. Die schwefelsaure Lösung zeigt beim Erhitzen plötzlich einen Farbenumschlag in ein reines Blau.

b) Phenanthrenchinon und Methylthiophen.

Das Wesen der Laubenheimer'schen Reaktion aufzuklären hat sich Hr. Odernheimer zur Aufgabe gemacht. Mittelst rohem, aus Theertoluol isolirtem Methylthiophen und Phenanthrenchinon in eisessigsaurer Lösung erhielt er mit Leichtigkeit einen in Alkohol und Aether mit tief violetter Farbe löslichen Farbstoff, dessen Schwefelbestimmung zu der Formel $C_{19}H_{12}SO$ stimmt und der also aus

Phenanthrenchinon und Methylthiophen unter Wasseraustritt gebildet ist. Der Körper liefert, über Zinkstaub destillirt, einen schön krystallisirenden Kohlenwasserstoff, eine Beobachtung, welche eine synthetische Verwertung jener Farbenreaktion andeutet und die Möglichkeit in Aussicht stellt, die leichte Condensirbarkeit des Thiophens noch weiter zum Aufbau complicirter Kohlenstoffketten zu verwerthen.

c) Phenanthrenchinon und Thiophen.

Laubenheimer, der die charakteristische Farbenreaktion des Toluols und Xylols beim Behandeln mit Phenanthrenchinon beschrieben hat, erwähnt auffallender Weise nichts von einer entsprechenden Reaktion des Benzols. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass der bei diesem Kohlenwasserstoff entstehende, ausserordentlich schöne Farbstoff sich als ein dunkles Pulver abscheidet, das in Aether unlöslich ist und daher nicht, wie bei den Versuchen mit Toluol und Xylol, eine gefärbte ätherische Schicht lieferte. Ersetzt man aber den Aether durch Chloroform, welches den entstehenden Farbstoff leicht löst, so erhält man auch mit Theerbenzol eine ausgezeichnet schöne »Laubenheimer'sche Reaktion«, nur dass in diesem Falle statt der aufschwimmenden violetten oder rothen Aetherschicht eine niedersinkende tief smaragdgrün gefärbte Chloroformlösung erhalten wird. Zur Gewinnung des Farbstoffes, mit dessen Untersuchung Hr. Bouz beschäftigt ist, werden Phenanthrenchinon und Thiophen in Eisessig gelöst und mit Schwefelsäure behandelt, wobei ein tiefblauer Brei entsteht. Die Lösung, vorsichtig in viel Wasser gegossen, scheidet dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende Flocken ab, die ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

Der Farbstoff ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, conc. Schwefelsäure, leicht löslich aber in Chloroform mit der schon erwähnten grünen Farbe; aus Chloroformlösung wird er durch Ligroin gefällt, jedoch dabei theilweise zersetzt, ebenso wie durch längeres Erwärmen.

Noch eine grosse Anzahl von ketonartigen Körpern liefert, in dieser Weise behandelt, mit Thiophen Farbstoffe. Nach den, bisher von mir gesammelten Erfahrungen scheint die Farbstoffbildung durch die folgende Regel beherrscht zu werden: Ketone, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben mit Thiophen Farbstoffe, wenn sie die Gruppe $\text{CO} \text{---} \text{CO}$ enthalten. Einfache Ketone aber, oder solche Doppelketone, welche die beiden Carbonylgruppen nicht in unmittelbarer Bindung enthalten, geben keine Farbstoffe. Als Beleg für diese Regel führe ich das folgende an:

Es geben Farbstoffe:

Phenylglyoxylsäure und Thiophen (violettroth).

Benzil und Thiophen (blau).

Phenanthrenchinon und Thiophen (grün).

Phenanthrenchinon und Methylthiophen (violett).

Allöxan und Thiophen (tiefblau).

Dagegen geben keine Farbstoffe: die einfachen Ketone Acetophenon, Benzophenon, Benzoin; die Doppelketone: Anthrachinon; E. Fischers Benzoylacetone; ebenso das Benzochinon u. s. w. Für die Regel scheint besonders zu sprechen, dass Benzil und Benzoin sich so durchaus verschieden verhalten; ferner, dass nur das Phenanthrenchinon, das ein Orthodiketon ist, Farbstoffe erzeugt, Anthrachinon dagegen absolut indifferent ist.

Zur weiteren Controle der Regel wäre es von besonderem Interesse gewesen, das α - und β -Naphtochinon mit einander vergleichen zu können, um zu prüfen, ob, wie zu erwarten, das eine einen Farbstoff erzeugt, das andere aber nicht. Leider lässt sich der Versuch nicht gut ausführen, da Naphtochinon schon durch Schwefelsäure allein in tiefgefärbte Condensationsprodukte verwandelt wird.

Auf die stickstoffhaltigen Körper, die mit Thiophen Farbstoffe geben, wie Isatin, Benzoylcyanid, Aethylpseudoisatin etc., dehne ich diese Betrachtung vorläufig nicht aus, da hier die Verhältnisse complicirter liegen und das vorhandene Material zur Aufstellung einer Regel nicht ausreicht.

Die Intensität der entstehenden Farbstoffe ist selbstredend durch die Natur des mit der CO---CO-Gruppe verbundenen Restes bedingt. Ist derselbe chromogener Natur, z. B. der aromatischen oder der Harnsäuregruppe angehörig, so sind die entstehenden Condensationsprodukte prachtvoll und intensiv gefärbt; ist er ein einfaches Fettradicale, so resultiren weniger gefärbte Körper. So erhält man z. B. aus Brenztraubensäure und Thiophen, wenn man dieselben in eisessigsäuren Lösungen aufeinander wirken lässt, ein wenig schön gefärbtes, violettes Condensationsprodukt.

Hier sei noch die Bemerkung angefügt, dass auch manche Aldehyde mit Thiophen Farbstoffe liefern. Während Chloral und Formaldehyd, nach den Versuchen des Herrn Peter, die oben erwähnten farblosen Condensationsprodukte geben, liefert das Bittermandelöl einen tiefblauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der von complicirterer Zusammensetzung zu sein scheint, als die beschriebenen Thiophenverbindungen der Doppelketone.

Stickstoffhaltige Theerfarbstoffe.

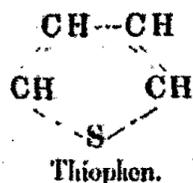
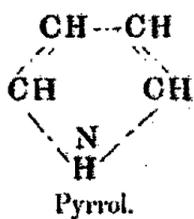
Veranlasst durch meine erste Publikation über das Thiophen hatte Herr Dr. Häussermann in Griesheim a. M. die Freundlichkeit, mir ein Theeröl zur Untersuchung zu übersenden, welches einen Siedepunkt von 90—109° zeigte und der Hauptsache nach aus Benzol, Toluol und wohl noch andern, der Fettreihe angehörigen Kohlenwasserstoffen besteht. Dies Oel zeigt zudem einen beträchtlichen Gehalt an Stickstoff und enthält nicht unerhebliche Mengen von Pyridinbasen, die sich leicht durch verdünnte Säuren extrahiren lassen. Allein ausser den genannten Stoffen fand ich in dem Oel eine Beimengung, die ihm die merkwürdige Eigenschaft ertheilt, auf Zusatz einer wässrigen Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure einen tiefblauen, wie Indigo aussehenden Niederschlag abzuscheiden. Ich überzeugte mich, dass diese Beimengung durch Schütteln des Oels mit Säuren völlig zerstört wird; denn einerseits verliert das Oel hierdurch die Eigenschaft, jene Reaktion zu zeigen, anderseits zeigen die aus der salzsauren Lösung wieder abgeschiedenen Basen die Reaktion durchaus nicht. Mit der Ermittlung der Natur dieser merkwürdigen Substanz beschäftigt, theilte ich Herrn Dr. Caro meine Beobachtung mit, welcher die Güte hatte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass in solchen Theerdestillaten erhebliche Mengen von Pyrrol vorkommen, und die Vermuthung aussprach, dass dieses die Ursache der Farbstoffbildung sei. Diese Annahme hat sich durchaus bestätigt. Bringt man nämlich eine wässrige Isatinlösung mit Pyrrol zusammen und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so verwandelt sich die gelbe Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken in einen tiefblauen Brei, der ganz wie eine an der Luft oxydirte Indigküpe aussieht. Der so erhaltene Farbstoff zeigt alle Eigenschaften des aus dem Griesheimer Oel erhaltenen und ergab bei der Elementaranalyse dieselben Zahlen.

Die neue Substanz, filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet bildet ein indigblaues, leicht zerreibliches Pulver, welches sich in Essigsäure mit tiefblauer Farbe löst. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich; concentrirte Schwefelsäure nimmt es langsam mit dunkelblauer Farbe auf. In Alkali ist der Körper löslich und er wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Die Reaktion ist eine sehr glatte; die Ausbeute an Farbstoff beträgt ca. 120 pCt. des angewandten Isatins.

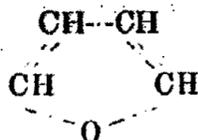
Zahlreiche Elementaranalysen bewiesen, dass die Substanz durch Zusammentritt von Isatin und Pyrrol unter Austritt von Wasser gebildet worden ist, doch möchte ich, da der Körper nicht krystallisirt und daher nicht gründlich gereinigt worden ist, die Aufstellung einer Formel vorläufig unterlassen. Wenn ich desselben trotzdem heute schon Erwähnung thue, so geschieht es, um auf die vollkommene

Analogie hinzuweisen, welche in der Farbstoffbildung das Pyrrol mit dem Thiophen zeigt und welche die schon früher von mir vermuthungsweise aufgestellte Constitutionsformel weiter zu stützen scheint:



In der That scheint allgemein Farbstoffbildung einzutreten, wenn man Pyrrol mit verdünnten Säuren und denselben Körpern zusammenbringt, welche mit Thiophen die oben beschriebenen Farbstoffe erzeugen; so mit Phenylglyoxylsäure, Benzil, Phenanthrenchinon, Alloxan u. s. w.; nur sind die Pyrrolfarbstoffe meist wenig beständig und einzig das mit Isatin entstehende, blaue Condensationsprodukt zeichnet sich durch Stabilität aus. Der mittelst Phenylglyoxylsäure entstehende Körper erinnert in seiner leichten Veränderlichkeit einigermaßen an die Blumenfarbstoffe. Er wird anfangs als gelber Niederschlag erhalten, der sich in Aether mit grüner, nach einiger Zeit in tiefes Violett übergehender Farbe auflöst.

Auf die Analogie, welche zwischen Furfuran



und Thiophen besteht, wurde schon früher hingewiesen. Nachdem nun durch die Untersuchung des Thiophens die vollkommene Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Benzol erwiesen ist, scheint die Annahme gerechtfertigt, dass von den 3 Acetylgruppen, welche das Benzolmolekül bilden, die eine durch die zweiwerthigen Gruppen: S, O oder NH ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der eigenthümliche Charakter des Benzols und seiner Abkömmlinge aufgehoben wird.

Zürich, im December 1883.

517. Victor Meyer und M. T. Lecco: Darstellung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 21. December.)

Salzsaures Phenylhydrazin lässt sich mit grösster Leichtigkeit durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Diazobenzolchlorid darstellen:



Man kann durch diese Reaction das salzsaure Phenylhydrazin direct als einen schneeweissen krystallinischen Niederschlag erhalten. Bei der Darstellung geht man vom Anilin aus. Es wurden genommen:

10 g Anilin,

200 g Salzsäure, conc.,

7.5 g Natriumnitrit gelöst in etwa 50 cem Wasser und

45 g Zinnchlorür gelöst in 45 g concentrirter Salzsäure.

Das Anilin wird in der Salzsäure gelöst, gut gekühlt und dazu nach und nach die kalte Lösung des Natriumnitrits gesetzt. Zu der so erhaltenen, durch ausgeschiedenes Kochsalz etwas getrübbten Flüssigkeit, setzt man dann die kalte salzsaure Lösung des Zinnchlorürs. Die Bildung des salzsauren Phenylhydrazins erfolgt fast augenblicklich und nach ganz kurzer Zeit geseht die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Aus dem so gewonnenen Salze, welches alle Eigenschaften des salzsauren Phenylhydrazins zeigt, lässt sich durch Auflösen in Wasser, Versetzen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether direct die leicht schmelzbare Base in Krystallen erhalten, welche auch durch den Siedepunkt, 233—234° C. als Phenylhydrazin identificirt wurden.

Zürich, Juli 1883.

518. Heinrich Goldschmidt und E. J. Constan: Ueber Pyridinbasen des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 21. December.)

In Ihrer Abhandlung »Ueber Condensationsprodukte methylirter Chinoline und Pyridine« bemerken E. Jacobsen und C. L. Reimer¹⁾, dass sie aus Steinkohlentheerpicolin durch Behandlung mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink zwei verschiedene Produkte erhalten haben. Gestützt darauf, vermuthen die genannten Forscher im Steinkohlentheer das Vorkommen zweier isomerer Picoline. Diese Bemerkung veranlasst uns zu einer Mittheilung über eine Untersuchung, welche uns

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2604.

schon längere Zeit beschäftigt und die zum Zwecke hat, festzustellen, welche von den theoretisch möglichen Picolinen, Lotidinen u. s. f. sich im Steinkohlentheer vorfinden.

Das Rohmaterial für diese Untersuchung bildet ein erhebliches Quantum Theerreinigungsschwefelsäure, welches Hr. Fabrikbesitzer Dr. C. Weyl auf dem Lindenhof bei Mannheim Hrn. Prof. V. Meyer bei Anlass seiner Untersuchungen über das Theerbenzol und Thiophen zu übersenden die Güte hatte und welche sich für unseren Zweck sehr geeignet erwies. Hrn. Prof. Lunge, welcher uns bei Verarbeitung der Rohsäure mehrere Male erlaubte, Räumlichkeiten und Apparate des technischen Laboratoriums der hiesigen polytechnischen Schule zu benutzen, sind wir zu grossem Danke verpflichtet.

Die mit Basen fast gesättigte, theerige Schwefelsäure wurde durch Einleiten von Wasserdampf von beigemengten Kohlenwasserstoffen soweit als möglich befreit, hierauf mit Aetznatron übersättigt und die alkalische Flüssigkeit der Destillation mit Dampf unterworfen. Das Destillat, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, schied beim Abdampfen grosse Mengen schmieriger Produkte ab, welche durch Filtration sich nicht entfernen liessen. Es wurde deshalb neuerdings alkalisch gemacht, die Destillation mit Dampf wiederholt und das stark basisch riechende Destillat abermals mit Salzsäure angesäuert und eingengt, wobei sich nur geringe Verunreinigungen aussonderten. Nach erfolgter Filtration wurde die vollkommen klare Lösung mit Alkali übersättigt und das abgeschiedene Basengemenge mit festem Aetzkali getrocknet. Wir erhielten auf diese Weise aus 10 L. Reinigungssäure ungefähr 1 kg flüchtiger Basen. Dieselben siedeten von 92° bis 200°.

Bei häufig wiederholter Fraktionierung (zuerst von 10 zu 10, dann von 3 zu 3 Graden) erhielten wir wenig unter 100° siedendes Destillat; ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge ging zwischen 114 und 117° über (Pyridin), während die höher siedenden Antheile keine constanten Siedepunkte erkennen liessen. Ueber 160° Siedendes fand sich nur in geringer Menge vor.

Die unter 100° siedende Fraktion

bestand grossentheils aus einem bei 92°—93° constant übergehenden Produkte, einer wasserhellen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.0219, welche den intensiven Geruch des Pyridins besass. Diese erwies sich als eine Verbindung von Pyridin und Wasser. Auf Zusatz von Aetzkali liess sich daraus Pyridin vom Siedepunkt 114—115° abscheiden, welches, in sein Platindoppelsalz übergeführt, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_5N, HCl)_2 PtCl_4$
Pt	34.19	34.26 pCt.

Als Verbindung von Pyridin mit Wasser dokumentirte sich der Körper auch dadurch, dass man ihn in beliebigen Quantitäten darstellen konnte, indem sorgfältig getrocknetes und rektifizirtes Pyridin mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Wasser gemengt und destillirt zwei Fraktionen lieferte, von denen die höhere den Siedepunkt des Pyridins besass, während die niedere bei $92-93^{\circ}$ überging. Es lag hier offenbar eine Molekularverbindung von Pyridin mit Wasser vor, entstanden dadurch, dass unsere Basen trotz des Trocknens mit Aetzkali noch geringe Mengen Wasser zurückgehalten hatten. Für eine Molekularverbindung spricht 1) der constante Siedepunkt, 2) das hohe specifische Gewicht, das grösser ist als das eines Gemenges von Pyridin und Wasser. Dampfdichte und Stickstoffbestimmung ergeben die Formel $C_5H_5N + 3H_2O$.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_5N + 3H_2O$
N	9.94		10.53 pCt.
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\frac{1}{4}(C_5H_5N + 3H_2O)$
Dampfdichte	1.19	1.16	1.15 pCt.

Die sub I. angeführte Dichte war mittelst des Luftverdrängungsverfahrens bestimmt; die sub II. gegebene mittelst des Quecksilberverdrängungsverfahrens.

Nach Church und Owen¹⁾ soll unter den Destillationsprodukten des Torfes eine Base Cespitin, $C_7H_{13}N$, vom Siedepunkt 95° vorkommen. Fritzsche²⁾ glaubt, das Auftreten der gleichen Verbindung in rohem Steinkohlentheertoluol beobachtet zu haben. Da wir nun ausser der soeben beschriebenen Molekularverbindung keinerlei Produkte von so niedrigem Siedepunkte unter den Steinkohlentheerbasen entdecken konnten, sind wir der Meinung, dass die von Fritzsche für Cespitin gehaltene Verbindung identisch sei mit dem Körper $C_5H_5N + 3H_2O$.

Fraktion $114^{\circ}-117^{\circ}$.

Obgleich sich diese Fraktion schon durch ihren Siedepunkt als Pyridin zu erkennen gab, haben wir zur grösseren Sicherheit einen Theil davon der Behandlung mit Permanganat unterworfen und hierbei eine bei 115° siedende Flüssigkeit erhalten. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz gab bei der Analyse Zahlen, wie sie dem Pyridinchloroplatinat zukommen.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_5NH, Cl)_2PtCl_4$
Pt	34.23	34.26 pCt.

¹⁾ Phil. Mag. [4] XX, 110.

²⁾ Jahresber. 1868, 402.

Untersuchung der Fraktion 130—140°.

Da die höher als 117° siedenden Partien sich durch Fraktionierung innerhalb enger Grenzen nicht trennen liessen, vereinigten wir die zwischen 130° und 140° siedenden Antheile um, nach dem Vorgange von Weidel, durch Oxydation derselben mit übermangansaurem Kalium Aufschluss über die darin allfällig vorhandenen Picoline zu erhalten. Wir bemerken, dass bei der geringen Menge, die wir von dieser Fraktion erhielten, es uns, trotz wiederholter Rectification, nicht gelang, dieselbe frei vom Lutidin darzustellen, wie dies die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet	
		für Picolinsalz	für Lutidinsalz
Pt	32.21	32.65	31.18 pCt.

Bei der Oxydation, welche mit 25 g Substanz ausgeführt wurde, hielten wir uns streng an die detailirte Vorschrift, die Weidel in seiner grossen Arbeit über den animalischen Theer gegeben hat. Die dabei entstandenen Kalisalze lösten wir (immer nach den Angaben Weidel's verfahren) in wenig Wasser, und versetzten die auf 70° erwärmte Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat. Das reichlich ausgeschiedene Kupfersalz, bestehend aus prächtig violetten Krystallaggregaten, wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelkupfer getrennten, etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Einengen der Lösung eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt 137° als Picolinsäure zu erkennen gab. Die Analyse zeigte den richtigen Stickstoffgehalt.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NCO_2H$
N	11.32	11.38 pCt.

Schon die Nachweisung der Picolinsäure unter den Produkten der Oxydation spricht dafür, dass im Steinkohlentheer sich α -Picolin (Orthomethylpyridin) vorfinde. Ein zweiter Beweis dafür folgt weiter unten.

Behufs weiterer Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde das Filtrat vom picolinsauren Kupfer eingeengt, mit Essigsäure versetzt und in der Siedhitze Kupferacetatlösung eingetragen. Es fiel ein blaugrünes Salz, das mehrmals mit Wasser ausgekocht, alsdann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte, farblose Lösung schied beim Concentriren bald weisse Krusten aus. Die so entstandene Säure war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Kochender Alkohol nahm nur sehr wenig davon auf.

Der Schmelzpunkt lag bei 310° . Die Stickstoffbestimmung bewies das Vorliegen einer Pyridinmonocarbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NCO_2H$
N	11.16	11.38 pCt.

Diese Pyridincarbonsäure konnte nach ihren oben angegebenen Eigenschaften nur als Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure) angesprochen werden. Ihre Entstehung verdankt dieselbe entweder dem Vorhandensein des bisher noch nicht beschriebenen γ -Picolins oder aber eines Lutidins. (Schon oben wurde erwähnt, dass die Fraktion nicht lutidinfrei erhalten werden konnte.) Bekanntlich haben Weidel und Herzig¹⁾ bei der Oxydation der Lutidine des Knochentheers Isonicotinsäure erhalten. Ferner hat Ladenburg²⁾ kürzlich ein Aethylpyridin von verhältnissmässig niederem Siedepunkte, 152° , beschrieben.

Von den beiden bei der Oxydation gebildeten Säuren war Picolinsäure in weitaus überwiegender Menge entstanden.

Um uns zunächst völlige Sicherheit über das Vorhandensein von α -Picolin zu verschaffen, welches durch das reichliche Auftreten von Picolinsäure bei der Oxydation sehr wahrscheinlich gemacht war, haben wir 10 g des Basengemenges in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt der fraktionirten Krystallisation unterworfen. Obzwar dieser Theil der Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, hat derselbe bereits das Vorkommen von α -Picolin ausser Zweifel gesetzt. Die zweite Krystallisation erwies sich bei der Analyse als ganz lutidinfrei.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	32.58	32.65 pCt.

Hr. Severin Wleügel in München hatte die grosse Freundlichkeit, ihm zugesandte, gut ausgebildete Krystalle dieser Partie krystallographisch zu untersuchen, und fand dieselben identisch mit dem von Ditscheiner³⁾ beschriebenen Chloroplatinat des α -Picolins.

Dieses Resultat, zusammengehalten mit dem Ergebniss der Oxydation, beweist, dass das Orthomethylpyridin den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheerpicolins ausmacht. Das reichliche Auftreten desselben haben wir ausserdem bei einem Versuche beobachtet, den wir unternommen hatten, um zu erfahren, ob nicht vielleicht noch ein Methylpyridin im Steinkohlentheer vorhanden sei, dessen Siedepunkt unter dem des α -Picolins liegt. Zu diesem Zwecke haben wir 50 g der zwischen 124° und 130° siedenden Fraktionen mit Kaliumperman-

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 1880, p. 848.

²⁾ Diese Berichte XVI, p. 2059.

³⁾ Wiener Akad. Ber. 1879, p. 865 ff.

ganat oxydirt; hierbei aber, neben unangegriffenem Pyridin, ausschliesslich und in grosser Menge Picolinsäure, das Oxydationsprodukt des α -Picolins erhalten.

Ueber die weiteren Bestandtheile der Fraktion 130--140° hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. Victor Meyer.

519. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

(Eingegangen am 21. December.)

In einer ersten Mittheilung¹⁾ habe ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Ketone beschrieben, u. a. auch diejenige auf Campher. Das dabei gebildete Camphoroxim von der Formel $C_{10}H_{16}N-OH$ besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Acetoxime, ist aber, wie durch seine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, so auch durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet; denn selbst concentrirte Säuren vermögen es nicht zu zersetzen. Um diese interessante Verbindung besser zu charakterisiren, stellte ich einige ihrer Derivate in etwas grösserer Menge dar und untersuchte dieselben.

Derivate des Camphoroxims.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}N-OH.HCl$.

Camphoroxim wurde in wasserfreiem Aether gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sogleich ein dicker, voluminöser Niederschlag entstand. Ich leitete nur so lange Gas ein, bis eben ein dicker Niederschlag entstanden war und filtrirte denselben an der Pumpe ab. Zu dem Filtrat leitete ich nochmals kurze Zeit Salzsäuregas und vereinigte den noch entstandenen Niederschlag mit dem beim ersten Einleiten erhaltenen. Derselbe wurde mit Aether gut ausgewaschen und nach eintägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure analysirt.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N-OH.HCl$	Gefunden
Cl 17.44	17.22 pCt.

Das salzsaure Camphoroxim bildet ein weisses, voluminöses Pulver, welches in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist und Säuren ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 494.

Natriumsalz, $C_{10}H_{16}N=O\cdot Na$.

Natriumalkoholat wurde mit der doppelten Menge des zur Bildung des Salzes nöthigen Camphoroxims, gelöst in Aether, gemischt und einen Tag stehen gelassen, der gebildete Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und mit Aether gut ausgewaschen, um das überschüssige Camphoroxim zu entfernen. Nach eintägigem Stehen des Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure unterwarf ich dasselbe der Analyse.

Ber. für $C_{10}H_{16}NO\cdot Na$	Gefunden
Na 12.10	11.98 pCt.

Das Natriumsalz bildet ein in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig lösliches Pulver, welches dagegen leicht löslich in warmem Wasser und warmem Weingeist ist.

Aethyläther, $C_{10}H_{16}N=O\cdot C_2H_5$.

Camphoroxim wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl $\frac{1}{2}$ Tag auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; hierauf der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt; die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Flüssigkeit unterwarf ich der fraktionirten Destillation; ich erhielt so ein leicht bewegliches, bei $208-210^{\circ}$ übergehendes Liquidum von angenehmem Geruch.

Eine Analyse ergab:

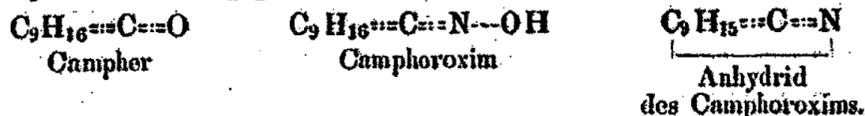
Ber. für $C_{10}H_{16}N=O\cdot C_2H_5$	Gefunden
N 7.17	7.11 pCt.

Anhydrid des Camphoroxims, $C_{10}H_{15}N$.

Beim Eintragen von Camphoroxim in überschüssiges Acetylchlorid begann sogleich unter starkem Erwärmen eine lebhafte Einwirkung, wobei Ströme von Salzsäuregas auftraten. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmte ich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis sich keine Säure mehr entwickelte. Hierauf erhitzte ich einige Zeit ohne Kühler, um das unzersetzte Acetylchlorid zu verjagen; dann wurde Wasser zugefügt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde zur Reinigung mit Kalilauge gut durchgeschüttelt, der Aether verdunstet und die hinterbleibende Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fraktionirt. So erhielt ich eine bei $216-218^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{15}N$	Gefunden
C 80.53	80.18 pCt.
H 10.06	10.20 »
N 9.39	9.07 »

Acetylchlorid bildet also mit Camphoroxim nicht, wie zu erwarten war, den Acetylcater, sondern entzog demselben Wasser und gab einen Körper von der angegebenen Formel:



Der Körper, dem offenbar die einfache Molekularformel zukommt, scheint den Nitrilen verwandt und kann möglicherweise ein solches sein; denn die Umwandlung einer Substanz von obiger Formel in $\text{C}_9\text{H}_{15}::\text{C}::\text{N}$ scheint nicht ausgeschlossen. Der Körper löst sich in Säuren nicht und mit Alkali erhitzt entwickelt er nur langsam Ammoniak. Es bleibt zu untersuchen, welche Produkte er bei der Verseifung geben wird. Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Rob. Schiff¹⁾ beschriebene »Camphimid«.

Ueber das sogenannte Amylenoxyd.

Wie die früheren Versuche von Hrn. Prof. V. Meyer und von mir ergeben hatten, wirkt Hydroxylamin auf Aethylenoxyd und auf die Körper mit der Gruppe $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ überhaupt nicht ein. Um diese

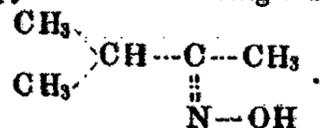
Regel weiter zu controlliren, beabsichtigte ich, den von Niederist²⁾ durch andauerndes Kochen von Amylenbromid mit Wasser erhaltenen und von ihm als Amylenoxyd bezeichneten Körper auf sein Verhalten zu Hydroxylamin zu prüfen. Es war zu erwarten, dass derselbe nicht reagiren werde; dennoch erhielt ich einen stickstoffhaltigen Körper. Weil dies nun allen bekannten Thatsachen widerspricht, so vermuthete ich, der von Niederist als Amylenoxyd betrachtete Körper sei nichts anderes als das gleich zusammengesetzte Methylisopropylketon, besonders da Eltekow³⁾ angiebt, dass Amylenbromid beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf 140—150° Methylisopropylketon liefere. Ich stellte daher dieses Keton aus Dimethylacetessigäther dar und es zeigte sich, dass dasselbe den gleichen Siedepunkt 94—96° und denselben Geruch wie Amylenoxyd hat; auch fand ich, dass beide sich mit Natriumdisulfit verbinden, wobei es jedoch nöthig ist, eine frisch bereitete höchst concentrirte Lösung des Sulfits anzuwenden und $\frac{1}{4}$ Stunde gut zu schütteln. Die Masse erstarrt dann zum weissen Krystallbrei. Dies Verhalten ist nach gefälliger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Lieben für das Isopropylmethylketon charakteristisch.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1406; XIV, 1375.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 360.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 10, 215.

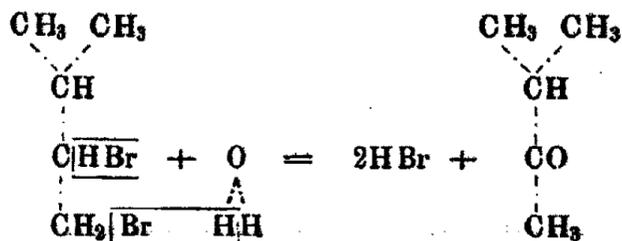
Der aus diesem Keton dargestellte Isonitrosokörper, das Isonitrosomethylisopropylketon, zeigte sich in allen Beziehungen identisch mit dem aus dem »Amylenoxyd« erhaltenen stickstoffhaltigen Körper; beide sieden unzersetzt bei 157—158° und haben denselben schwachen, angenehmen Geruch; sie zeigen auch beide die allen Acetoximen zukommenden Eigenschaften, sich sowohl in Säuren als Alkalien zu lösen und mit Säuren erwärmt Hydroxylamin abzuspalten. Die Analyse des Methylisopropylacetoxims bestätigte die Formel:



	Ber. für C ₅ H ₁₁ NO	Gefunden
C	59.4	58.93 pCt.
H	10.89	10.85 »

Bei den ersten Versuchen hatte ich gewöhnliches, käufliches Amylenbromid angewandt; da aber Niederist in seiner Vorschrift angiebt, nur die bei 67—70° (bei einem Druck von 30 mm) übergehende Fraktion benutzt zu haben, so stellte ich auch noch einen Versuch mit solchem Amylenbromid an; ich erhielt aber nach dem Kochen mit Wasser und Behandeln mit Hydroxylamin wieder denselben stickstoffhaltigen Körper.

Da nach meinen Beobachtungen das Amylenoxyd und das Methylisopropylketon die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzen, beide sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden, und endlich beide mit Hydroxylamin denselben Isonitrosokörper geben, so folgt, dass der bisher als Amylenoxyd betrachtete Körper kein Oxyd, sondern ein Keton und zwar Methylisopropylketon ist. Die Entstehung desselben aus Amylenbromid erklärt sich leicht nach dem Schema¹⁾:



Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

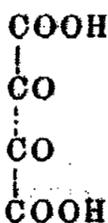
¹⁾ Hr. Prof. Lieben, in dessen Laboratorium Hr. Niederist seine Untersuchung ausführte und welchem von obigem Kenntniss gegeben ward, theilt mir freundlichst mit, dass er und Hr. Niederist sich von der Richtigkeit der von Nägeli constatirten Identität des Isopropylmethylketons und »Amylenoxyds« überzeugt haben.

V. Meyer.

520. Ad. Müller: Zur Kenntniss der »Carboxytartronsäure«.

(Eingegangen am 21. December.)

Kekulé's¹⁾ bedeutungsvolle Entdeckung, dass die sog. Carboxytartronsäure nicht die Formel $C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow (COOH)_3 \end{matrix}$ habe, sondern eine Dioxysteinsäure der Struktur:



sei, veranlasste Hrn. Prof. V. Meyer, mir Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säure anzurathen.

Einige Gramm des unlöslichen Natriumsalzes der Säure, das ich mir genau nach Kekulé's Vorchrift aus Weinsäure bereitete, wurden (um eine chlorfreie Flüssigkeit zu haben) mit überschüssigem salpetersauren Hydroxylamin in wässriger Lösung zusammengebracht und unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach circa zwei Tagen hatte sich das Natriumsalz vollständig gelöst, es wurde dann die Flüssigkeit filtrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es bildete sich fast momentan ein dicker, weisser Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde.

Die Analyse des über Schwefelsäure gut getrockneten Salzes ergab:

Ber. f. $C_4H_7N_2O_8 Ag_7$	Gefunden
Ag 55.38	55.45 pCt.

Das getrocknete Silbersalz explodirt beim Erhitzen mit Knall.

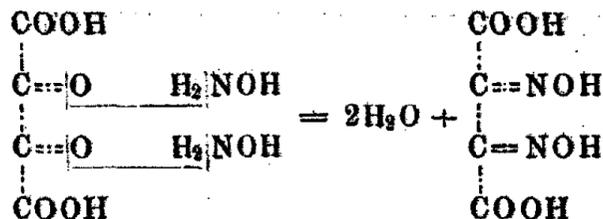
Ein Theil des Silbersalzes wurde dann mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Chlorwasserstoffsäure versetzt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Als Rückstand erhielt ich eine, in schönen Prismen krystallisirte Säure, welche ich durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreite und über Schwefelsäure dann noch vollständig trocknete.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_4H_4N_2O_8$	Gefunden
C 27.27	27.26 pCt.
H 2.27	3.23 >
N 15.90	15.78 >

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

Die Säure ist also eine »Diisonitrosobernsteinsäure«, entstanden nach dem Schema:



Die Bildung dieser neuen Säure aus Hydroxylamin und sog. Carboxytartronsäure steht in vollständiger Harmonie mit der von Kekulé für letztere aufgestellten Formel.

Diisonitrosobernsteinsäure schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 128—130°. Auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft sie mit zischendem Geräusche. Diese Säure erinnert also in verschiedenen Beziehungen an die Isonitrosomalonsäure.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt charakteristische Reaktionen mit den Lösungen folgender Schwermetalle:

- mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag;
- mit Bleiacetat einen käsigen, gelblich-weißen Niederschlag;
- mit Silbernitrat einen weißen, krystallinischen Niederschlag;
- mit Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten der Säure gegen Eisenvitriol und Natronlauge; unter Erwärmung bildet sich eine klare, tief roth gefärbte Flüssigkeit.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure wurde als fassbares Produkt nur Ammoniak erhalten. Vielleicht bildet sich vorübergehend die von Claus beschriebene Diamidobernsteinsäure, welche nach den Angaben dieses Forschers leicht Ammoniak abspaltet, so dass die Bildung dieses letzteren bei der Reduktion wohl erklärlich erscheint.

Die vorstehende Arbeit bildet den Abschluss meiner Untersuchungen über Isonitrososäuren, von denen die ersten im Laufe des Jahres in diesen Berichten veröffentlicht worden sind.¹⁾ Es möge bei diesem Anlasse gestattet sein, noch einen kleinen Nachtrag zur Geschichte der Ester dieser Nitrososäuren zu bringen. Beim wiederholten Arbeiten mit diesen Körpern hat es sich gezeigt, dass dieselben nicht nur in Alkalien löslich sind (wie dies die Anwesenheit der Gruppe N---OH genügend erklärt), sondern dass dieselben auch

¹⁾ Diese Berichte XVI, p. 608 und 1617.

im Stande sind, noch ein zweites Alkoholradikal an Stelle des Wasserstoffatoms dieser Gruppe aufzunehmen. Es wurde dies constatirt durch die folgenden Versuche über die Methylester der Isonitrosophenyllessigsäure, der Säure, die ich jüngst aus Phenylglyoxylsäure und Hydroxylamin dargestellt habe (l. c. p. 1617).

a) Monomethylester der Isonitrosophenyllessigsäure.

Dieser wurde erhalten durch Einwirkung überschüssigen Jodmethyls auf das Silbersalz der Säure. Vermöge der Eigenschaft dieses Aethers, sich in kochendem Wasser aufzulösen, konnte er sehr leicht in prachtvollen, seideglänzenden Nadelchen erhalten werden. Eine Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5 \cdots CNOH \cdots CO_2 \cdot CH_3$	
N	7.82	8.02 pCt.

Er schmilzt bei 138—139°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol und in Alkalien.

b) Dimethylester der Isonitrosophenyllessigsäure.

Einige Gramm des Monomethylesters wurden in Natriumalkoholat eingetragen und dann ein Ueberschuss von Jodmethyl zugefügt. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde das Jodmethyl und ein Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser verdünnt. Es schied sich ein braunes, wohlriechendes Oel aus, das bald erstarrte. Durch öfteres und starkes Pressen zwischen Filtrirpapier und nachheriges Kochen des in Aether gelösten Körpers mit Thierkohle konnte derselbe farblos und schön krystallisirt erhalten werden.

Analyse:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5 \cdots C \equiv NO(CH_3) \cdots CO_2 \cdot CH_3$	
N	7.25	7.35 pCt.

Dieser Dimethylester schmilzt bei 55—56°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien, durch welche letztere Eigenschaft er sich also scharf vom Monomethylester unterscheidet. Weder der Mono- noch der Dimethylester kann ohne Zersetzung destillirt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

521. Edgar Odernheimer: Zur Kenntniss des Furfurols.

(Eingegangen am 21. December.)

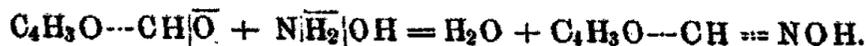
Um zu sehen, ob vielleicht die Hydroxylaminreaction einiges Licht auf die Constitution des im Furfurol enthaltenen Radikals C_4H_3O werfen könnte, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Furfurolgruppe einem näheren Studium zu unterwerfen.

Furfuraldoxim, $C_4H_3O \cdot CH : NOH$.

Furfurol (durch Destillation von Weizenkleie mit Schwefelsäure dargestellt) wurde zu diesem Zwecke mit mehr als zwei Molekülen salzsauren Hydroxylamins nebst der nöthigen Menge Soda versetzt und etwa 12 Stunden an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen (ohne Erwärmen bedarf die Reaction längere Zeit). Nach dem Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit zu Büscheln vereinte Krystalle abgeschieden, welche sich als stickstoffhaltig erwiesen. Nun wurde mit Aether ausgezogen und es hinterblieb nach dem Verdunsten desselben ein gelblich gefärbtes Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen und stechendem Geruche, welches jedoch, kurze Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, zu einer Krystallmasse erstarrte. Aus Ligroin, in welchem sich der Körper ziemlich schwer auflöst, umkrystallisirt, bildet derselbe 2—3 cm lange, dünne, durchsichtige, weisse Nadelchen von lebhaftem Diamantglanze, welche jedoch trotz ihres schönen Aussehens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Dreimal aus Ligroin umkrystallisirt schmolz der Körper zwischen 45—56°. Eine Stickstoffbestimmung des durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Körpers zeigte, dass nur eine NOH-Gruppe eingetreten war:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3O \cdot CH \cdot NOH$
N	12.74	12.68 pCt.

Die Reaction war demnach in folgender Weise verlaufen:



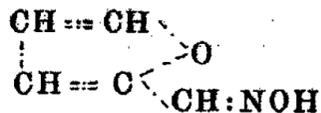
Es wurde nun der Versuch gemacht, ob sich nicht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin, welches in vielen Fällen energischer als die freie Base wirkt, auch das zweite Sauerstoffatom des Furfurols durch NOH ersetzen liesse. Der in alkalischer Lösung erhaltene Körper wurde mit mehr als 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin einen Tag am Rückflusskühler erwärmt (Furfurol selbst verkohlt auf diese Weise zum grössten Theile). Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei milchige Trübung eintritt und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt einen Körper, welcher nach dem

Umkristallisiren constant bei 89° schmolz, sonst aber in seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten ganz dem ersten Körper gleich, und da auch die Analyse einen gleichen Gehalt an Stickstoff ergab, so muss der nicht constant schmelzende eine geringe durch Umkristallisiren nicht zu beseitigende Verunreinigung enthalten, welche auf diese Weise entfernt wird. Merkwürdig ist immerhin, dass sich derselbe schon durch öfteres Schmelzen und durch Erhitzen mit Salzsäure in den höher schmelzenden verwandeln lässt. Auch kann man zur Reinigung des Furfuraldoxims dasselbe in Natronlauge auflösen und wieder mit einer Säure, z. B. Essigsäure fällen und umkristallisiren. Eine Isomerie konnte aber auf keinerlei Weise nachgewiesen werden.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3O \cdot CH:NOH$
N	12.51		12.68 pCt.
	I.	II.	
C	54.78	53.80	54.05 >
H	4.79	4.93	4.50 >

Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 140—160° mit salzsaurem Hydroxylamin ergab ebenfalls keine weitere Einwirkung und es hatte demnach nur der Aldehydsauerstoff des Furfurols eingewirkt, was durchaus zu der Annahme stimmt, dass das andere Sauerstoffatom mit seinen beiden Affinitäten an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist:



Furfuraldoxim vom Schmelzpunkte 89° C. ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser nur schwierig löslich. Dasselbe ist destillirbar, wenn auch nicht ohne geringe Zersetzung und siedet zwischen 201—208° C. Durch Salpetersäure wird das Aldoxim vollständig zerstört, ebenso von übermangansaurem und chromsaurem Kali unter Bildung von Blausäure. Eine Reduktion mit Zinn und Salzsäure hatte nur die Bildung eines übelriechenden harzigen Produktes in kleiner Menge zur Folge. Ebenso wenig konnte mit andern Reduktionsmitteln ein Erfolg erzielt werden. Mit Säuren spaltet dasselbe in der Wärme, wie alle Aldoxime, Hydroxylamin ab.

Salzsaures Salz des Furfuraldoxims,
 $C_4H_3O \cdot CH:NOH, HCl$.

Auf bekannte Weise durch Einleiten trockener Salzsäure in die wasserfreie ätherische Lösung des Aldoxims erhalten, bildet dasselbe ein schön weisses Krystallpulver, welches sich jedoch an der Luft

ziemlich leicht unter Ausgabe von Salzsäure zersetzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Ber. für $C_4H_3OCH:NOH_2Cl$	Gefunden
Cl 24.0	33.98 pCt.

Natriumsalz, $C_4H_3O.CH:NONa + 3aq.$

Furfuraldoxim, in trockenem Aether gelöst, wurde mit fast der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt, wobei das Natriumsalz in Gestalt weisser Schüppchen ausfällt, welche sich nur schlecht absetzen. Das Ganze wurde daher in einem Wägegläschen vorsichtig eingedampft, mit Aether, zur Entfernung des überschüssigen Aldoxims, mehrmals ausgewaschen und bis zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Analyse von 2 Präparaten verschiedener Darstellung ergab Zahlen, die auf den Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser stimmten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_3O.CH:NONa + 3aq.$
Na	11.95	12.35	12.29 pCt.

In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich. Dasselbe bildet folgende charakteristische Niederschläge:

- mit salpeters. Kobalt: Rosaroth, bald braun werdend,
 - » Bleizucker: Weiss und von käsiger Beschaffenheit,
 - » Kupfervitriol: Grün,
 - » Quecksilberchlorid: Grauweiss, flockig,
 - » Silbernitrat: Weiss, käsig,
 - » salpeters. Quecksilberoxyd: Grau, schnell dunkel werdend.
- Eisenchlorid bewirkt eine intensiv dunkelrothe Färbung.

Aethyläther des Furfuraldoxims: $C_4H_3O.CH:NOC_2H_5.$

2 g Furfuraldoxim wurden mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl bis zur neutralen Reaktion am Rückflusskühler erwärmt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Die mit Natronlauge gewaschene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Aether des Aldoxims in noch nicht völlig reinem Zustande. Er wurde deshalb mit Wasserdämpfen destillirt, nochmals mit Aether ausgezogen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält denselben so als eine vollkommen farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, welche auf Wasser schwimmt und darin nur wenig löslich ist. Der Aether ist nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar.

Ber. für $C_4H_3O.CH:NOC_2H_5$	Gefunden
10.08	10.43 pCt.

Ich möchte noch kurz bemerken, dass das Furfuraldoxim mit Paratoluidin, Toluidin, Anilin etc. bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe Lösung von bläulichem Schimmer bildet, die mit Aether ausgezogen den Farbstoff als grünlich schimmernde Masse hinterlässt.

Schliesslich wurde noch Brenzschleimsäure und Furfuralkohol mit Hydroxylamin behandelt, jedoch wie nach dem Vorhergehenden zu erwarten war, ohne dass Einwirkung stattfand.

Ebenso ergaben Phtalanil und Phtalimid, weder mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, stickstoffhaltige Einwirkungsprodukte, welches eine weitere Bestätigung für die bisherigen Annahmen über den Verlauf der Hydroxylaminreaktion ist.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

522. Bernhard Westenberger: Zur Kenntniss der Isonitrosokörper.

(Eingegangen am 21. December.)

I. Ueber Isonitrosoisopropylketon.

V. Meyer und Züblin¹⁾ stellten im Jahre 1878 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester das niedrigste Glied der Reihe der Isonitrosoketone, das sogenannte Nitrosoacetone, dar. Von denselben wurden ferner die homologen Methyl- und Aethylverbindungen erhalten. Treadwell²⁾ beschrieb das Mononitrosopropylketon und in Gemeinschaft mit mir das Isonitrosoisobutylketon.³⁾

Die Isopropylverbindung darzustellen war bis jetzt, trotz wiederholter Versuche, noch nicht gelungen. Ich habe mich mit der Darstellung derselben beschäftigt, da es wichtig schien, zu prüfen, ob die Bereitung überhaupt unmöglich, oder nur schwieriger sei, als bei den anderen Gliedern. Ich erlaube mir kurz hierüber Mittheilung zu machen.

Zur Darstellung von Isonitrosoisopropylketon löste ich Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge. Nur durch lang anhaltendes, heftiges Schütteln erreicht man vollständige Auflösung. Nachdem dieselbe erfolgt, wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, stark angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das über Schwefelsäure im

¹⁾ Diese Berichte XI, 324.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1468.

³⁾ Diese Berichte XV, 2786.

Vacuum nach einigen Tagen erstarrte. Durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 75° C.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien sowie Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten erhält man ihn in einiger Menge.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\text{CH}_3\text{---CO---C(NOH)---CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

	Ber. für C ₆ H ₁₁ O ₂ N	Gefunden
Kohlenstoff	55.81	55.67 pCt.
Wasserstoff	8.52	8.29 »
Stickstoff	10.85	10.86 »

II. Ueber einige Aldoxime.

V. Meyer und J. Petraczek¹⁾ beschrieben eine neue Klasse von Körpern, die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde erhalten und Aldoxime genannt wurden. Ich erlaube mir über einige Repräsentanten dieser Körperklasse Mittheilung zu machen.

Oenanthaldoxim.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit einer überschüssigen Menge Soda versetzt und der Flüssigkeit die berechnete Menge Oenanthol in alkoholischer Lösung zugefügt. Die Reaktion trat sofort ein. Es schieden sich weisse Krystallblättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in hübsche, grosse Tafeln verwandelt wurden.

Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel C₇H₁₅NO.

	Berechnet für Oenanthaldoxim, C ₇ H ₁₅ NO	Gefunden
Kohlenstoff	65.11	64.99 pCt.
Wasserstoff	11.62	12.00 »
Stickstoff	10.85	11.30 »

Das Oenanthaldoxim ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Salzsäure gekocht spaltet es sich in Hydroxylamin und Oenanthol. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Rosafärbung, die noch in starker Verdünnung hervortritt. Es schmilzt bei 50° C. und siedet bei 195° C. (corrigirt).

Die von Petraczek beschriebenen Aldoxime zeigen die Fähigkeit sich mit Natrium sowohl, als auch mit Salzsäure zu salzartigen Ver-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2783 und XVI, 823.

bindungen zu vereinigen. Oenanthaldoxim in wasserfreiem Aether gelöst und mit gasförmiger Salzsäure behandelt ergab keine Salzsäureverbindung; ebenso erhielt ich durch Zusammenbringen der ätherischen Lösung mit Natriumalkoholat kein Natriumsalz. Dagegen wird die weingeistige Lösung des Oenanthaldoxims durch Silbernitrat gefällt; die Analyse des, dem Chlorsilber ähnlichen, aber in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlags entspricht der Formel $(C_7H_{13}NO)_2 \cdot AgNO_3$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	25.21	24.91 pCt.

Als Nitrat wurde das Salz durch die Diphenylaminreaktion charakterisirt.

Es ist zu bemerken, dass für die Darstellung des Oenanthaldoxims keineswegs nothwendig ist, dass man eine reine Hydroxylaminlösung anwendet. Man kann einfach in der Weise verfahren, dass man Salpetersäure nach den Angaben von Lassen mit Zinn und Salzsäure reducirt, die salzsaure Lösung mit Soda übersättigt, abfiltrirt, zum Filtrat Oenanthol setzt und umschüttelt. 112 g Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) auf diese Weise behandelt, lieferten genug Hydroxylamin, um 8—9 g Oenanthol in Oenanthaldoxim überzuführen.

Aethyläther des Oenanthaldoxims.

4 g Oenanthaldoxim wurden mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in Alkohol und 4.7 g Jodäthyl auf dem Wasserbad zwei Stunden lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Lauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, aus welchem nach mehrmaligem Fraktioniren eine Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkte 185—187° C. erhalten wurde.

Eine Stickstoffbestimmung entsprach der Formel des erwarteten Aethyläthers.

	Ber. für $C_9H_{19}NO$	Gefunden
Stickstoff	8.91	9.28 pCt.

Anisaldoxim.

Anisaldehyd wurde in analoger Weise mit Hydroxylaminlösung behandelt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen des Aethers trat beim Stehen über Schwefelsäure langsam Krystallisation ein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroin erhielt ich glänzend weisse Blättchen.

Die Analyse derselben bestätigte die Formel $C_8H_9O_2N$.

	Ber. für C ₈ H ₉ O ₃ N	Gefunden
Kohlenstoff	63.57	63.34 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.43 »
Stickstoff	9.27	9.43 »

Das Anisaldoxim schmilzt bei 45° C.; es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Anisaldehyd und Hydroxylamin zerlegt.

Cuminaldoxim.

Cuminol mit Hydroxylaminlösung in analoger Weise behandelt, liefert ebenfalls ein festes Aldoxim. Man erhält es durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO	Gefunden
Kohlenstoff	73.62	73.32 pCt.
Wasserstoff	7.97	8.15 »
Stickstoff	8.65	8.51 »

Der Schmelzpunkt des Cuminaldoxims liegt bei 52° C.; es siedet nur unter partieller Zersetzung. In kaltem und heissem Wasser ist es schwer löslich.

Aethylidenchlorid und Hydroxylamin.

Lässt man auf Aethylidenchlorid Hydroxylamin einwirken, so war die Entstehung von V. Meyer's Aethylaldoxim zu erwarten, gemäss der Gleichung:



Ich stellte in dieser Erwartung einen Versuch an, indem ich auf in Alkohol gelöstes Aethylidenchlorid freies Hydroxylamin im Wasserbade einwirken liess. Nach 12stündigem Stehen wurde mit Aether ausgezogen und der Aether vorsichtig verdampft. Unerwarteter Weise hinterblieb keine Spur von Aethylaldoxim oder irgend eines weniger flüchtigen Rückstandes, und es folgt, dass das Aethylidenchlorid von Hydroxylamin nicht angegriffen wird.

Terephtalaldoxim, C₈H₆ $\begin{matrix} \text{CHNOH} \\ \text{---} \\ \text{CHNOH} \end{matrix}$.

Terephtaldehyd mit Hydroxylamin zu behandeln erschien insofern von Interesse, als es sich um das Verhalten eines zweiwerthigen Aldehydes handelt und nach dem im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Versuche keineswegs alle Doppelketone im Stande sind, 2 Isonitrosogruppen aufzunehmen. Es war die Frage, ob der Terephtaldehyd wie das Glyoxal und Benzil mit 2, oder wie das Antrachinon nur mit 1 Molekül Hydroxylamin reagiren werde.

Zur Darstellung des Terephthalaldehydes verwandte ich das Para-Tolylenbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{smallmatrix}$, welches nach Grimaux mit Wasser und Bleinitrat mehrere Tage gekocht wurde. Der Aldehyd wurde dann durch Ausziehen mit Aether erhalten und zeigte den richtigen Schmelzpunkt $114^{\circ} C$.

Die Einwirkung auf Hydroxylamin geschah in gewöhnlicher Weise. Der Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst, mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ausziehen mit Aether und Verdunsten derselben ergab einen weissen Körper, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 200° lag.

Die Analyse ergab, dass die Reaktion zu dem Körper $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHNOH \\ CHNOH \end{smallmatrix}$ geführt hatte.

	Ber. für $C_8H_8O_2N_2$	Gefunden
C	58.53	58.29 pCt.
H	4.87	4.79 »
N	17.08	17.18 »

Das Terephthalaldoxim ist leicht in Alkohol und Aether löslich, schwer in Wasser.

Der Aethyläther des Terephthalaldoxims

wurde mittelst Jodäthyl und Natriumäthylat erhalten, und bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt $55^{\circ} C$. Im unreinen Zustande bleibt der Körper ganz ölig.

Die Analyse ergab die Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=N \cdots OC_2H_5 \\ CH=N \cdots OC_2H_5 \end{smallmatrix}$.

	Berechnet	Gefunden
N	12.72	12.39 pCt.

Der Acetyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=N \cdots OC_2H_3O \\ CH=N \cdots C_2H_3O \end{smallmatrix}$

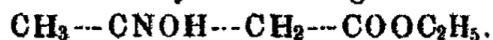
mittelst Chloracetyl bereitet, stellt weisse, bei 155° schmelzende Krystalle dar.

	Berechnet	Gefunden
N	11.29	11.47 pCt.

Seine Entstehung und Existenzfähigkeit ist sehr auffallend; ich hatte, gemäss den Erfahrungen von Gabriel und Nägeli, statt seiner Terephthalnitril zu erhalten erwartet.

III. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetessigäther.

Behandelt man Acetessigäther mit Hydroxylamin, und zwar in der gewöhnlichen Weise, dass man salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Soda zersetzt, die Lösung auf den in etwas Alkohol gelösten Acetessigäther einwirken und die Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt, so nimmt sie mehr und mehr eine braune Färbung an, reagirt stark sauer und beim Ausziehen mit Aether erhält man ein braunschwarzes, stark riechendes Oel, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zähflüssig wird. Lässt man dagegen nur kürzere Zeit stehen und zieht mit Aether aus, so erhält man ein nur schwach gelbgefärbtes Oel. Die Analyse desselben erweist, dass ein β -Isonitrosobuttersäureäthyläther vorliegt:



	Gefunden	Berechnet
C	50.1	49.7 pCt.
H	7.6	7.6 »
N	10.4	9.7 »

Der β -Isonitrosobuttersäureäthyläther ist ein Oel, das weder krystallisirt noch unzersetzt destillirt und daher nicht gereinigt werden konnte, so dass die nur annähernde Uebereinstimmung der Analyse mit der Theorie nicht überraschen kann. Er spaltet, wie dies von ihm als Isonitrosokörper zu erwarten ist, beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab.



Durch Verseifen des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf Acetessigester, des Isonitrosobuttersäureäthylesters, erhielt ich die β -Isonitrosobuttersäure. Die Verseifung geschah mit wässerigem Alkali in der Kälte. Nach mehrtägigem Stehen wurde angesäuert, worauf sich die Säure sehr langsam (nach Tagen) in Krystallen ausschied. Dieselben wurden durch Auswaschen mit Wasser und kaltem Alkohol und nachheriges Abpressen rein erhalten. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 140°.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
Stickstoff	11.96	12.25 pCt.

Die β -Isonitrosobuttersäure ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet harte, stäbchenförmige Krystalle.

Das Silbersalz derselben wurde durch Fällung aus Ammoniaklösung erhalten. Es ist rein weiss und ziemlich lichtbeständig.

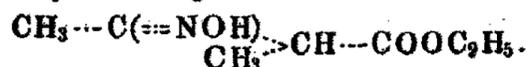
Silberbestimmung:

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Ag}$	Gefunden
	48.21	48.53 pCt.

Isonitrosomethyläthyllessigsäureäthyläther,
 $\text{CH}_3\text{---C}(\text{:::NOH})\text{---CH---COOC}_2\text{H}_5$

CH_3

Aus Methylacetessigäther erhält man durch Einwirkung von Hydroxylamin bei gelindem Erwärmen und einiger Einwirkungsdauer beim Ausziehen mit Aether ein gelbgefärbtes, eigenthümlich riechendes Oel. Ich liess es längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen, um etwas beigemengten unangegriffenen Methylacetessigäther zu entfernen. Die Analyse bestätigte die Formel:

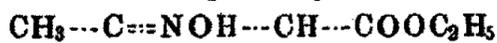


	Gefunden	Berechnet
C	53.38	52.83 pCt.
H	8.34	8.18 »
N	8.51	8.80 »

Isonitrosodiäthyllessigsäureäthyläther,
 $\text{CH}_3\text{---C}(\text{:::NOH})\text{---CH---COOC}_2\text{H}_5$

C_2H_5

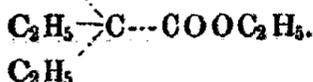
Aethylacetessigäther in analoger Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert ebenfalls ein leicht gefärbtes, unangenehm riechendes Oel. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:



C_2H_5

	Gefunden	Berechnet
N	7.9	8.1 pCt.

Isonitrosotriäthyllessigsäureäthyläther,
 $\text{CH}_3\text{---C}(\text{:::NOH})\text{---C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{---COOC}_2\text{H}_5$



Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diäthylacetessigäther erhalten und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

	Gefunden	Berechnet
N	7.5	7.0 pCt.

Wie man sieht verläuft die Reaction des Hydroxylamins auf die Acetessigester völlig normal, und giebt Gelegenheit zur Darstellung

einer grossen Anzahl nitrosirter homologer Buttersäuren, die leicht zu erhalten sind, und deren Untersuchung nach manchen Richtungen Interesse bietet. Leider erlaubt meine Zeit im Augenblicke nicht, dieselben näher zu studiren.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

523. Victor Meyer: Vorlesungs- und Laboratoriums-Notizen.

(Eingegangen am 21. December.)

I.

Vor einiger Zeit war ich in der Lage, bei einer abendlichen Demonstration, die ausserhalb des Laboratoriums in einem ziemlich entfernt gelegenen Local stattfand, die Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas auszuführen. Die für diesen besondern Zweck benutzte Anordnung, welche auf möglichste Einfachheit und Verzicht auf das Sonnenlicht abzielen musste, hat sich als so bequem erwiesen, dass ich dieselbe seither neben den bekannten Methoden auch in der Vorlesung gebrauche. Dieselbe sei hier kurz beschrieben:

Von vier starkwandigen Glascylindern, die 25 cm hoch sind und eine lichte Weite von 35 mm haben, wird der eine violett, der zweite gelb gefärbt, während die zwei übrigen ungefärbt bleiben. Die Färbung geschieht äusserlich, durch Bestreichen mit einer Mischung von Schellackfirniss und Anilinfarbstoff. (Noch bequemer wäre wohl die Verwendung von Cylindern aus farbigem Glas, deren Beschaffung leicht sein dürfte.) Die Cylinder werden über einer, mit Chlor gesättigten concentrirten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas gefüllt. Dies kann unmittelbar — oder auch einige Stunden vor dem Versuch geschehen.

Will man zum Experimente schreiten, so führt man mittelst eines Kipp'schen Apparates Wasserstoffgas bis zur gänzlichen Füllung in je einen der Cylinder, stellt ihn dann aufrecht hin und verschliesst ihn durch einen lose aufgelegten Pappdeckel. Bringt man nun den, für den Versuch bestimmten Cylinder neben einen Bunsen'schen Brenner, in dessen Flamme man aus einem Metalllöffel eine grössere Menge Magnesiumpulver schüttet, so explodirt die Mischung im weissen und ebenso die im violetten Cylinder mit gewaltigem Knall und Emporschleudern des Pappdeckels; der Inhalt des gelben Cylinders bleibt indess unverändert, während er sich natürlich ebenfalls leicht zur Explosion bringen lässt, wenn man den Pappdeckel entfernt und einen brennenden Spahn einführt. Es versteht sich, dass, während ein Cylinder der Belichtung ausgesetzt wird, die andern entfernt bleiben.

Der zweite farblose Cylinder dient zur Demonstration des merkwürdigen Phänomens der »photochemischen Induction«. Be-
lichtet man denselben, anstatt durch das heftig und momentan wirkende Feuer des Magnesium pulvers, durch ein brennendes Magnesiumband, so vergehen mehrere Secunden, ehe die Explosion eintritt.

II.

Das Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O , wird meines Wissens in Vorlesungen über Experimentalchemie keineswegs allgemein zur Darstellung gebracht. In Heumann's trefflicher »Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über unorganische Chemie¹⁾« wird dasselbe (S. 228), sowohl bezüglich der Darstellung als der mit ihm vorzunehmenden Versuche als für Vorlesungen ungeeignet bezeichnet. Ich meinerseits erinnere mich, obwohl ich s. Z. die Experimentalcollegien der hervorragendsten Lehrer an verschiedenen Hochschulen besuchte, nicht, daselbst den Körper jemals gesehen, wohl aber wiederholt gehört zu haben, wie er als ein höchst gefährliches und für Demonstrationen ganz ungeeignetes Objekt bezeichnet wurde.

In diesem Vorurtheil befangen, habe auch ich Jahre lang meinen Zuhörern die Darstellung des Unterchlorigsäureanhydrides vorenthalten und erst kürzlich mich überzeugt, dass seine Bereitung und die Demonstration einiger seiner Eigenschaften zu den leichtest ausführbaren Vorlesungsversuchen gehören.

Um den Körper darzustellen, braucht man bekanntlich nur über käufliches, gelbes Quecksilberoxyd, das man zuvor in einem Tigel einige Stunden auf circa 400° erhitzt hat, und das sich in einer $\frac{1}{2}$ Meter langen, mit Eis gekühlten, horizontalen Glasröhre befindet, einen langsamen Chlorstrom zu leiten, dessen Gang man zweckmässig durch einen, zum Abzuge führenden Gabelhahn regulirt. Das austretende Gas leitet man in vertical stehende, enge Cylinder, die durch Luftverdrängung damit gefüllt werden. Sobald die charakteristische, an verdünntes Untersalpetersäure-Gas erinnernde, bräunliche Farbe des Chlormonoxyds die Cylinder gleichmässig erfüllt, kann man die Anwesenheit des explosiven Gases in denselben leicht dadurch nachweisen, dass man entweder etwas Schwefelblumen hineinstreut oder ein brennendes Holz einführt. Die Zersetzung zu Sauerstoff und Chlor erfolgt sofort und unter Feuererscheinung und pfeifendem Geräusch. Füllt man eine starkwandige Reagensröhre, ebenfalls durch Luftverdrängung, mit dem Gase, verschliesst sie fest mit einem gut schliessenden Kautschukpfropfen und erhitzt alsdann den Boden derselben in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, so tritt nach einigen Secunden ein fahler Blitz und eine sehr heftige, aber gänzlich ungefährliche Explosion ein,

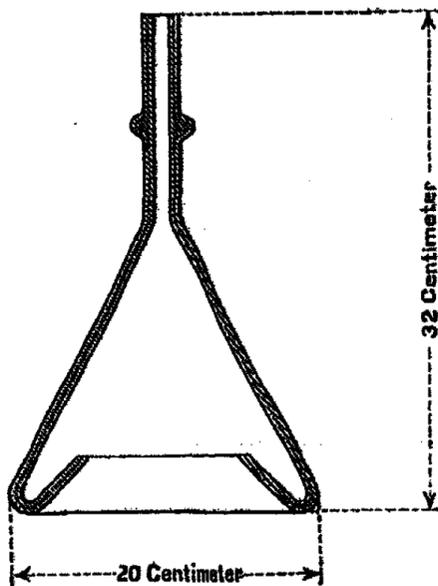
¹⁾ Braunschweig, bei Fr. Vieweg & Sohn, 1876.



bei welcher der Kautschukpfropfen unter lautem Knall fortgeschleudert wird. — Vom Beginne der Einwirkung des Chlors auf das Quecksilberoxyd bis zum Auftreten reichlicher Mengen von Chlormonoxyd vergehen 5 bis 10 Minuten, was bei der zeitlichen Disposition des Versuchs zu berücksichtigen ist.

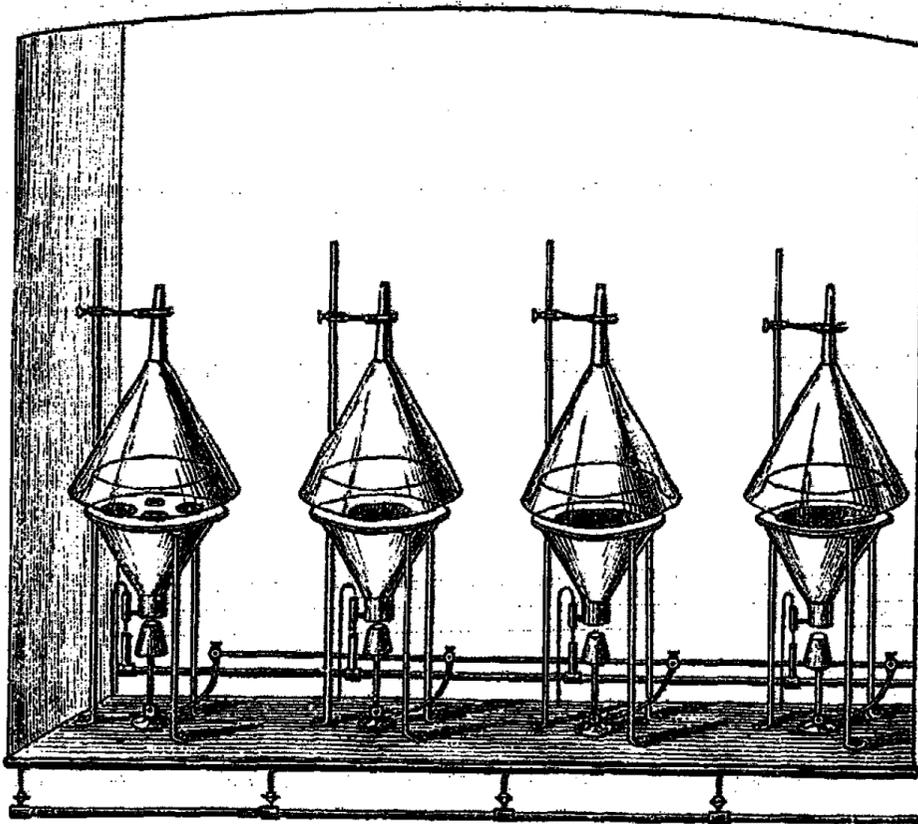
III.

Seit mehreren Jahren lassen Dr. Treadwell und ich im hiesigen Laboratorium beim Abdampfen von Flüssigkeiten zum Zwecke der quantitativen Analyse, falls dasselbe nicht an staubfreiem Orte vorgenommen werden kann, eine Schutzvorrichtung anwenden, welche ein genaues Arbeiten auch da ermöglicht, wo, in Folge fehlerhafter Anlage der Abzugsvorrichtungen, Russ und Kalktheile aus den Zugsröhren in die Capellen hinunterfallen. Da die kleine Vorrichtung, welche wir in der Glashütte Hergiswyl am Vierwaldstätter See haben anfertigen lassen, sich bei gelegentlichen Besuchen in meinem Laboratorium viel Freunde erwarb, und dieselbe in Folge dessen, weil bisher nicht käuflich, von uns oftmals an befreundete Fachgenossen versandt werden musste, so hat neuerdings die Fabrik chemischer Geräthschaften Leyboldt in Cöln die Herstellung derselben übernommen. Es sei gestattet auf die folgende Skizze, welche wohl kaum besonderer Erklärung bedarf, hinzuweisen:



Die Trichter werden über die Abdampfschalen gehängt, und die verdampfende Säure entweicht zum grössten Theil, während der durch Condensation niedergeschlagene Theil in der Umbiegung des Trichters sich sammelt, und von Zeit zu Zeit entleert wird. So wird das lästige

Herabtropfen condensirter Säure auf Wasserbad und Tischplatte, resp. Boden der Capelle, vermieden, während die Entleerung der Trichter, da der Bug derselben circa 100 ccm fasst, nur selten vorgenommen werden muss. — Die Art der Anordnung der mit Schutztrichtern versehenen constanten Wasserbäder in den für die quantitative Analyse bestimmten Capellen des hiesigen Laboratoriums ergibt sich aus der folgenden Skizze:



Zürich, im December 1883.

524. A. Baaler: Beiträge zur Kenntniss substituirtter β -Lactone der aromatischen Reihe und Derivate der Zimmtsäure.

(Eingegangen am 1. December; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I.

Nachdem es A. Einhorn gelungen war, in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2208) unter ähnlichen Bedingungen wie R. Fittig (Ann. 195), mit grösster Wahrscheinlichkeit ein bis jetzt nach Fittig's zahlreichen Untersuchungen als nicht existenzfähig erschienenenes β -Lacton zu bekommen, war es einerseits von Interesse, diese Untersuchung auch

auf die Parareihe auszudehnen, andererseits (im 2. Theile dieser Arbeit) den Einfluss anderer Substituenten im Benzolkern auf die Lactonbildung zu studiren.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung Prof. Baeyer's und im Einvernehmen mit Hrn. A. Einhorn in dessen Laboratorium (im Sommer 1883) ausgeführt. Die Arbeit war Anfang August (1883) bis zu dem Alanin (incl.) vollendet. Der 2. Theil wurde in Prof. Fittig's Laboratorium (Strassburg i. E.) begonnen und hoffe ich in Bälde näheres darüber mittheilen zu können.

Die *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure,
 $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH_2-CO_2H$.

Versuche zur Darstellung dieser Säure, Bromwasserstoff in wässriger Lösung (bei 0° ges.) in der Kälte oder Wärme an die *p*-Nitrozimmtsäure oder deren Ester zu addiren, gaben keine oder sehr geringe Resultate, ebensowenig mit Bromwasserstoff in Eisessig (bei 0° ges.) in der Kälte; nur der Ester hatte hierbei Bromwasserstoff addirt, war aber nicht oder kaum verseift. Dagegen erhält man fast quantitativ (95 pCt.) die reine Säure, wenn man (nicht wie Einhorn (diese Berichte XVI, 2208) die freie *p*-Nitrozimmtsäure, sondern den umkrystallisirten trockenen Ester derselben mit der fünffachen Menge des (bei 0° ges.) Bromwasserstoffs in Eisessig in geschlossenem Rohre 2—3 Stunden erhitzt (bei 100°) und dann mit dem Wasser im Wasserbade erkalten lässt. Die Säure scheidet sich so in wohlausgebildeten, farblosen, zugespitzten Säulen ab. Man giesst die hellgelbe Mutterlange ab in verdünnte Essigsäure und wäscht die Krystalle mit ebensolcher aus, schliesslich mit kaltem Wasser, presst gut ab und lässt sie in gewöhnlicher Temperatur trocknen. Sie sind schon rein genug zur weiteren Verarbeitung. Will man sie zur Analyse nochmals umkrystallisiren, so geschehe dies aus wasserfreiem Aceton oder Alkohol (h.), woraus die Säure in würfelartigen, weissen, gestreiften Krystallen sich absetzt, die bei 170—172° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser (zersetzt).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	39.42	39.56	39.81 pCt.
H	2.91	3.40	2.98 »
Br	29.19	28.57	28.47 »

Verhalten der Säure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unersetzt in der Kälte; in der Wärme wird sie zersetzt.

Auffallend wäre dem gegenüber das Verhalten der Orthosäure (diese Berichte XVI, 2209), die sich sogar mit concentrirter Schwefelsäure kochen (!) lassen soll, während sie doch bei ihrem Schmelzpunkt zersetzt wird! (?) (ibid.).

Mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) längere Zeit gekocht entsteht *p*-Nitrozimmtsäure aus intermediär gebildeter *p*-Nitrophenylmilchsäure durch Wasserabspaltung.

Mit Wasser (20fache Menge) erhitzt, ergab 27.5 pCt. (der gebromten Säure) mit Ligroïn (h.) extrahirtes *p*-Nitrostyrol und 72 pCt. *p*-Nitrophenylmilchsäure neben Spuren von Nitrozimmtsäure.

Mit Na_2CO_3 in Siedehitze: gab 29 pCt. Nitrostyrol und 63 bis 65 pCt. (der gebromten Säure) *p*-Nitrophenylmilchsäure neben sehr wenig *p*-Nitrozimmtsäure.

Mit KOH: entsteht in der Kälte Lacton und dann viel Nitromilchsäure, neben sehr wenig Nitrostyrol.

In alkoholischer Lösung entsteht fast nur *p*-Nitrozimmtsäure (eine Bestätigung von Erlenmeyer's Ansichten (diese Berichte XIV, 1319).

Gegen Soda in der Kälte:

Fittig (Ann. 195, p. 133) erhielt aus der Hydrobromzimmtsäure schon bei 0° der Hauptmenge nach Styrol (65 pCt.) neben wenig Phenylmilchsäure und Zimmtsäure. Hier verläuft der Process ganz ähnlich dem in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2209), näheres bei dem Lacton.

Gegen wässriges Ammoniak:

Löst man die gebromte Säure vorsichtig in der gerade genügenden Menge desselben, so erstarrt nach kurzer Zeit das Ganze zu einem Brei von Krystallnadeln des β -Lactones (Sdp. 90°); mit überschüssiger Ammoniaklösung jedoch krystallisirt in farblos grossen Blättchen das weiter unten zu besprechende β -Alanin vom Schmp. 170°.

Gegen Temperaturerhöhung:

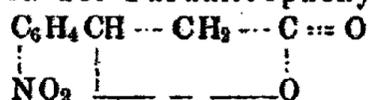
Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die gebromte Säure unter Bromwasserstoffentwicklung.

Der gebromte Aether, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHBr}---\text{CH}_2---\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Bei dem Versuche das Rohprodukt der gebromten Säure (aus freier *p*-Nitrozimmtsäure) aus Alkohol umzukrystallisiren schieden sich (in Folge des geringen Bromwasserstoffgehaltes, siehe Ann. 195, p. 140) die farblosen Blättchen dieses Aethers aus vom Sdp. 80–81°, derselbe Körper der aus der gebromten Säure durch Einleiten von

Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht. Derselbe ist sehr beständig gegen Wasser und Soda und giebt erst bei langem Kochen damit Bromwasserstoff ab unter Bildung von *p*-Nitrozimmtsäure, ohne jedoch Nitrostyrol oder die zu erwartende Nitrophenylmilchsäure zu geben. Es wirft dies ein Licht auf die von Fittig betonte Wichtigkeit des Wasserstoffs respektive Metallatoms (in der CO₂H-Gruppe) bei der Lactonbildung. Dieser Aether ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Das β -Lacton der Paranitrophenylmilchsäure,



Bei ganz analoger Behandlung der gebromten Säure, wie Fittig (Ann. 195) und Einhorn (diese Berichte XVI, 2209) mit Sodalösung in der Kälte (4 Theile calcinirter Soda in 100 Theile Wasser auf 12 Theile feinst pulverisirte gebromte Säure) trübt sich die anfangs klare (und rasch filtrirte) Lösung und erstarrt bald zu einem Brei von farblosen Krystallnadeln (90—95 Procenttheile). Nach 6—10 Stunden abfiltrirt, gut abgepresst und aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt, restirte ein in farblosen Spiessen krystallisirter Körper vom Schmp. 91.9° dessen Analyse und Verhalten, sowie Bildungsweise und Analogie mit der Orthoverbindung ihn höchst wahrscheinlich als das β -Lacton der *p*-Nitrophenylmilchsäure erscheinen liessen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	55.95	56.21	55.62 pCt.
H	3.62	4.01	4.11 »

Der Körper löst sich leicht in heissem Benzol, Alkohol, Aether (krystallisirt in Würfeln).

Im alkalischen Filtrat des Lactones waren sehr geringe Mengen von Nitromilchsäure, -Zimmtsäure und Spuren von -Styrol nachzuweisen.

Dass hier ein β -Lacton vorliegt, geht noch aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt (circa 100°) spaltet das Lacton Kohlensäure ab und geht glatt in *p*-Nitrostyrol über, ebenso, wenn es mit Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wird.
2. Nimmt das Lacton mit Leichtigkeit Bromwasserstoff (in Eisessig) beim Stehen oder rascher beim Erwärmen (auf etwa 80°) auf und regenerirt die gebromte Säure (Schmelzpunkt 170°).
3. Schon mit Wasser (oder Alkalien) geht das Lacton in die entsprechende Oxysäure über, und diese lässt sich wieder mit Bromwasserstoff auf 150° erhitzt in die gebromte Säure überführen.

4. Aus der Identität dieser Oxysäure,
 $(C_6H_4(NO_2)CHOH-CH_2CO_2H)$,
 mit dem Oxydationsprodukte der Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd
 mit Aldehyd (Schmelzpunkt 129—131°).

Aus allen diesen Gründen, der Leichtigkeit, mit der das Brom der gebromten Säure mit dem Metallatom derselben bei der Salzbildung austritt, sowie den schon von Einhorn (diese Berichte XVI, 2210 u. f.) angeführten Gründen bei der gebromten Säure der Orthoreihe, ferner aus den Untersuchungen Erlenmeyer's über die Haloidwasserstoffaddition an ungesättigte Säuren (diese Berichte XIV, 1318) geht mit allergrösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass auch hier in der That ein β -Lacton vorliege.

Es wird aber noch von besonderem Interesse sein zu zeigen, ob nur die Nitrogruppe diesen Einfluss ausübt, oder ob auch andere Substituenten β -Lactone existenzfähig machen. Diese zweite Frage hoffe ich in Bälde im zweiten Theil dieser Arbeit näher beleuchten zu können.

Da es von Wichtigkeit zur Bestimmung der Molekulargrösse des Lactons war, so versuchte ich das in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2212) nicht erhältliche Amidlacton darzustellen.

Versuche der Reduktion des Nitrolactons mit den verschiedensten Reduktionsmitteln ergaben stets unkrystallisirbare, uneinladende Produkte, und es war überhaupt nach Versuchen der Einwirkung von Ammoniak (und Anilin) auf das Lacton höchst unwahrscheinlich, überhaupt ein Amidolacton fassen zu können; da stets zu erwarten war, dass, wie bei Ammoniak, die Amidogruppe des reducirten Lactons in das nicht reducirte eingriffe.

Die dahin zielenden Versuche der Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf das Lacton (die ich in dem zweiten Theile der Abhandlung ausführlicher besprechen werde) ergaben Körper, in welchen die Amidogruppe am β -Kohlenstoff sitzt, also ein β -Alanin der Parareihe wäre. Das Ammoniakwirkungsprodukt des Lactons und das der gebromten Säure sind, wie ich hier bemerken will, offenbar identisch (Schmelzpunkt 170—172°). Näheres später.

Das *p*-Nitrostyrol, $C_6H_4(NO_2)CH=CH_2$.

Neben den oben erwähnten Bildungen dieses Körpers gewinnt man denselben am besten entweder durch Erhitzen des Lactons über den Schmelzpunkt und Extrahiren mit niedrig siedendem Ligroin oder man erhitzt das Lacton am Rückflusskühler mit der 10—15fachen Eisessigmenge (wasserfrei!) etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Man verdünnt mit ziemlich viel Wasser und extrahirt mit heissem Ligroin oder treibt mit Wasserdampf (nach Neutralisation) über. Die in Lösung gebliebene Milchsäure extrahirt man mit Aether.

Aus der Ligroinlösung krystallisiert in der Kälte das Nitrostyrol in wohl ausgebildeten, gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen, die bei 29° schmelzen; der Geruch des Nitrostyrols erinnert sehr an Zimtaldehyd, der Geschmack ist bittersüss brennend. Das Nitrostyrol polymerisiert sich leicht beim Stehen oder Erhitzen zu einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper.

Es ist nicht unzersetzt destillierbar. In kaltem Wasser, Ligroin sehr schwer löslich, löst es sich dagegen leicht in warmem Alkohol, Benzol und Ligroin, noch leichter in Aether.

Es ist dieser Körper ebenso wenig mit dem von Simon (Ann. 31, p. 269) und später von Blyth und Hofmann beschriebenen Nitrostyrol identisch, wie die Ortho- und Metaverbindung; überhaupt scheint jener kein einfach nitrirtes Styrol zu sein.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	64.43	64.68	64.20 pCt.
H	4.79	5.16	5.21 »

Das *p*-Nitrostyrol-dibromid, $C_8H_4NO_2CHBr-CH_2Br$.

Das Nitrostyrol verbindet sich leicht mit Brom entweder in Lösung oder mit Bromdämpfen. Man krystallisiert das Rohprodukt am besten aus heissem Ligroin um.

Die strahligen, schwachgelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei $72-73^{\circ}$ und sind leicht löslich in Benzol (heiss), sowie in heissem Aether, Alkohol, etwas schwerer in Ligroin.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	31.06	30.91 pCt.
H	2.30	2.60 »
Br	51.79	51.29 »

Versuche, ein krystallisirendes Amidostyrol oder dessen Acetylverbindung zu erhalten ist mir bis jetzt noch nicht geglückt; ich erhielt stets ein zähes, hellbraunes Oel, das sich leicht in Säuren löst.

Die *p*-Nitrophenyl- β -milchsäure,
 $C_6H_4NO_2CHOH-CH_2.COOH$.

Zur Darstellung dieser erhitzt man am besten das Lacton mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler bis zur klaren Lösung. Beim Eindampfen krystallisiert die Säure in farblosen Spiessen (abgestumpfte Säulen) aus vom Schmelzpunkt $130-132^{\circ}$ und ist ohne Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	51.11	51.23	51.40 pCt.
H	4.26	4.49	4.18 »

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin. Sie ist gegenüber dem Lacton sehr beständig, eine Thatsache, die zeigt, wie sich hier, gegenüber dem Verhalten der Lactone und Oxy-säuren Fittig's, die Stabilität nach der Oxysäure verschoben hat, offenbar durch den Einfluss der Substitution (NO_2).

Die Säure löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und füllt unverändert wieder aus; gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sie sich wie die Orthosäure. Die *p*-Nitrozimmtsäurebildung dabei erklärt auch das Verhalten der getrockneten Säure (s. oben) gegen verdünnte Schwefelsäure.

Mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff in Eisessig geht diese Milchsäure bei 150° im Rohre in die gebromte Säure über.

Nicht so leicht geht die Rückbildung des Lactons aus ihr durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf dem Wasserbade und im Rohre bei 120° (neben Nitrostyrol).

Von den Salzen der *p*-Nitrophenylmilchsäure, die gut krystallisiren, ist das Kalksalz in sehr schön ausgebildeten, gelben Säulen zu erhalten; ebenso in farblosen Prismen das Silbersalz.

Bei der freien Nitrosäure sind auch hier, wie bei der Phenylmilchsäure die Ueberschmelzungserscheinungen charakteristisch.

Der Aethylester, in Aether ziemlich schwer löslich, krystallisirt in concentrisch-strahligen, seidenglänzenden Aggregaten. Schmelzpunkt 45—46°.

Der Methylester krystallisirt in farblosen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 72—74°.

Ich bin zur Zeit mit der Untersuchung des Einflusses der Brom-, Amido-, Hydroxylsubstitutionsprodukte der Zimmtsäure auf die β -Lactonbildung beschäftigt.

Strassburg i/E., 29. November 1883.

525. B. Pawolleck: Zur titrimetrischen Bestimmung des Chromoxydes.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es kommen in Handel und Technik häufig Chromoxydsalzlösungen und Chromoxydhydrate zur Untersuchung beziehungsweise Bestimmung ihres Chromgehaltes, die eine einfache Methode wünschenswerth erscheinen lassen, sie unter Umgehung der Ueberführung in chromsaures Salz durch Aufschliessen mit dem Kali-Natron-Gemisch in titrimetrische Form zu bringen.

Eine solche Methode, die meines Wissens bisher noch nicht in der Praxis angewandt wurde, benutze ich seit längerer Zeit, nachdem ich sie gegen andere Methoden controlirt und durch vorzügliche Uebereinstimmungen ihre Brauchbarkeit festgestellt hatte. Sie beruht darauf, dass Chromoxyd durch Salpetersäure und chloresaures Kali schnell und glatt in Chromsäure übergeführt wird und kalte verdünnte Salpetersäure bekanntlich ohne jede oxydirende Wirkung auf Eisenoxydulsalz ist. Die Ausführung ist folgende: Man bringt die zu untersuchende gewogene Substanz (mit circa 0.3—0.5 Cr_2O_3) in einen Erlenmeyer'schen Kolben, löst in circa 25 ccm Salpetersäure (1.40 spec. Gewicht) und fügt nach und nach bei gelindem Kochen Krystalle von chloresaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit die reine rothgelbe Farbe einer Chromsäurelösung angenommen hat. Für obige Menge Cr_2O_3 wird man mit 2 g ausreichen.

Man kocht so lange, bis alle Zersetzungsprodukte des chloresauren Kali verjagt sind, lässt erkalten, verdünnt mit 3—400 ccm Wasser und titrirt mit der Eisenoxydulammon-Lösung wie gewöhnlich. Anfangs empfiehlt es sich, durch Uebersättigen mit Ammoniak sich davon zu überzeugen, ob noch Chromoxyd der Oxydation entgangen ist, nach einigen Bestimmungen erkennt das Auge das Ende der Reaktion mit Sicherheit.

Die Operation muss im Abzug geschehen und darf man nicht zur Ableitung der Chlorprodukte Stopfen mit Glasrohr anwenden, weil diese fast immer durch kleine, wenn auch ganz ungefährliche Explosionen abgeworfen werden, während im offenen Kolben dieselben nicht eintreten. Hat man sehr verdünnte Chromoxydlösungen zu untersuchen oder zum Abspritzen der Substanz viel Wasser gebraucht, so ist es zweckmässig, vor dem Zusatz der Salpetersäure durch Verkochen im Kolben selbst auf ein kleines Volumen einzuengen, weil die Oxydation sonst zu sehr verlangsamt würde, die, wenn das Verhältniss nicht mehr als 1 Theil Wasser auf 2 Theile Salpetersäure beträgt, in

circa 10 Minuten beendet sein kann. Bei häufig wiederkehrenden Bestimmungen kann man sogar die erfahrungsmässig genügende Menge chlorsaures Kali auf einmal zusetzen, muss dann aber langsam zum Kochen bringen der sonst zu stürmischen Einwirkung wegen. — Selbst für geglühtes, in Säuren unlöslich gewordenes Chromoxyd ist diese Methode anwendbar, nur vollzieht sich die Oxydation etwas schwieriger.

Von den Hunderten in unserem Laboratorium ausgeführten Analysen seien einige Belegbestimmungen angeführt:

Chromoxyd-Pâte, bestehend aus Chromoxyd, Gyps, Kalk und Wasser:

a) durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali	b) durch die Salpetersäure- methode
1) Cr_2O_3 9.30	9.26 pCt.
2) » 9.81	9.79 »
3) » 8.65	8.64 »
Chromalaunlauge	(Gehalt pro 1 L)
4) 20.37	23.39 g
5) 24.56	24.51 »

Schliesslich möchte ich bei dieser Gelegenheit noch eine Bemerkung zufügen über die Haltbarkeit der titrirten Lösungen des sogenannten Mohr'schen Salzes. Dieselbe ist eine fast unbegrenzte zu nennen, wenn man das Auflösen des Salzes durch einen kräftigen Kohlensäurestrom bewirkt und die mit einem Heberrohr versehene Vorrathsflasche andererseits mit einem constanten Kohlensäureentwicklungsapparat (Kipp) verbindet und auf diese Weise den Zutritt von Sauerstoff absolut ausschliesst. Das wohl übliche Ueberschichten der Lösung mit Petroleum oder Benzol ist werthlos.

So hat sich z. B. eine empirische Lösung von 6 kg Mohr'schen Salzes auf einen Ballon Wasser in 4 Monaten bei täglichem Verbrauch wie folgt geändert:

den 20. Juni	1 ccm = 0.011100 $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$.
» 25. Novbr. 1 »	= 0.011098 »

526. C. Scheibler: Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Glucosen und die Saccharine.

(Vorläufige Mittheilung des Verf. in der Sitzung vom 26. November 1883.)

Gelegentlich einer Arbeit über das Gährungsgummi des Rübensaftes (Dextran), welche ich 1874 in der damals von mir redigirten Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs veröffentlichte, sprach ich (Seite 328 in einer Note) die Ansicht aus, dass der von Linnemann bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Invertzucker erhaltene Mannit sich nur aus der Lävulose, nicht aber aus der Dextrose bilde. Zu dieser Ansicht fand ich mich veranlasst durch die Wahrnehmung, dass, wenn man unter völlig gleichen Umständen Natriumamalgam einerseits auf eine wässrige Dextroselösung und andererseits auf eine Lävuloselösung gleicher Concentration einwirken lässt, aus der letzteren fast keine Spur Wasserstoff frei wird, während in der ersteren eine lebhafte Entwicklung dieses Gases vor sich geht. Durch die Arbeit von Krusemann¹⁾ ist jedoch seitdem nachgewiesen, dass der Mannit sich sowohl aus der Lävulose als aus der Dextrose durch Wasserstoffaddition bildet, und auch ich habe mich in letzterer Zeit hiervon überzeugt. Ich beobachtete jedoch, in Uebereinstimmung mit meiner früheren Wahrnehmung, dass die Mannitbildung aus der Lävulose leichter erfolgt, als aus der Dextrose. Die zu meinen Versuchen verwendete Lävulose war aus reinem Inulin gewonnen; die Dextrose kam als reinsten wasserfreier Traubenzucker zur Verwendung, wie ich ihn von Herrn Dr. A. Behr²⁾ erhalten hatte.

Bei der ersten Einwirkung von 4procentigem Natriumamalgam auf ein Liter Dextroselösung, worin 100g wasserfreier Traubenzucker enthalten waren, fand, wie schon bemerkt, eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, dieselbe verringerte sich aber nach einiger Zeit und wurde zuletzt immer langsamer, ohne jedoch gänzlich aufzuhören. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass nicht die Glucosen als solche durch Wasserstoff in Mannit übergeführt werden, sondern dass der letztere aus einem Zersetzungsprodukt der Glucosen gebildet wird. Bekanntlich sind die Glucosen gegen Alkalien sehr unbeständig; sie zerfallen unter dem Einfluss derselben nach einer sehr complicirten, noch unbekanntem Zersetzungsgleichung, zu deren Erforschung ich grössere Arbeiten begonnen habe. Sobald man nun Natriumamalgam auf Dextrose- oder Lävuloselösung einwirken lässt, beginnt auch als-

¹⁾ Krusemann: Over de bestrekking tusschen Levulose en Manniet. Academ. proefschr. Haarlem 1876.

²⁾ Diese Berichte XV, S. 1104.

bald unter dem Einfluss des entstehenden Natronhydrats der Zerfall dieser Zucker und die Annahme, dass nur eines dieser Zerfallprodukte durch Hydrogenation Mannit liefert, wird schon dadurch sehr wahrscheinlich, dass die Ausbeute an Mannit stets nur eine geringe ist. Krusemann z. B. erhielt aus je 500 g Lävulose und Dextrose jedesmal nur 40 g Mannit.

Bei der Untersuchung der einzelnen Produkte des Zerfalls der Glucosen durch Einwirkung der Alkalien und alkalischen Erden werde ich nun jedesmal festzustellen haben, ob sich an diese Produkte Wasserstoff anlagern lässt oder nicht, und da diese Untersuchungen voraussichtlich viel Zeit in Anspruch nehmen werden, so wollte ich nicht unterlassen, mir durch diese vorläufige Notiz die Arbeiten in erwähnter Richtung zu sichern.

Zu den Zerfallprodukten der Glucosen durch alkalische Erden gehört das in neuerer Zeit entdeckte Saccharin, und ich habe bereits festgestellt, dass dasselbe bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung Wasserstoff aufnimmt. Bei dieser Einwirkung werden kaum Spuren von Wasserstoffgas frei, so lange Saccharin als solches noch vorhanden ist. Das Produkt dieser Einwirkung hoffe ich schon in einer der nächsten Sitzungen der Gesellschaft vorlegen zu können und ebenso habe ich Arbeiten begonnen, um das von Cuisinier entdeckte Isosaccharin einer gleichen Behandlung zu unterziehen; Arbeiten, die ich mir hierdurch ebenfalls vorbehalte.

527. C. Schall: Ueber eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Verdampfungsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Destillirt man gleiche Volumina Benzol und Wasser hintereinander in demselben Apparat unter Beobachtung eines möglichst gleichmässigen Siedens, so findet man, dass verschiedene Gewichtsmengen von beiden Verbindungen in der Zeiteinheit übergehen. Selbst bei ganz roher Ausführung des Versuchs hat man die doppelte Menge Benzol in der Vorlage. In der Absicht, diesem vorläufigen Experimente grössere Genauigkeit zu geben, erhitzte ich die Flüssigkeiten im eigenen Dampf und bestimmte die Verdampfungszeiten gleicher Volumina. Diese wurden dann vermittelst der bei Siedetemperatur gefundenen specifischen Gewichte auf gleiche Gewichte reducirt und für diese dann die Verdampfungszeiten durch Rechnung ermittelt. Die so erhaltenen Werthe für zwei mit einander verglichene Substanzen verhielten sich

sehr nahe umgekehrt proportional den Molekulargewichten derselben. Nennen wir letztere m und m' , t und t' ihre Verdampfungszeiten, so ist

$$m : m' = t' : t,$$

$$m = m' \frac{t'}{t}.$$

Ausserdem ergibt sich, dass das Verhältniss der in gleichen Zeiträumen erfolgten Volumabnahmen zweier Verbindungen nahezu gleich ist dem ihrer bei Siedetemperatur bestimmten Molekularvolumina.

Ich erhielt:

für Benzol	Sdp. 79.2 spec. Gew. 0.8136	Chloroform	Sdp. 61.5 spec. Gew. 1.4048
------------	--------------------------------	------------	--------------------------------

	Verdampfungszeit		
	beobachtet	beobachtet	reducirt auf gl. Gew.
(I)	12.7 Min.	14.3 Min.	8.25
(II)	12.95 »	14.5 »	8.4
(III)	12.3 »	14.3 »	8.28

Nach der oben angegebenen Formel berechnet sich das Molekulargewicht des Chloroforms (= 119.5) zu 119.64 (I) — 120.25 (II) und 115.88 (III). Nach (I) verhalten sich die in gleichen Zeiten verdampften Volumina Benzol und Chloroform wie 1.126 : 1. Setzt man für erstere Zahl das von Schiff¹⁾ bestimmte Molekulargewicht des Benzols = 95.94, so erhält man für Chloroform 85.2. Schiff fand 84.65.

Benzol.	Schwefelkohlenstoff	Sdp. 45.3 spec. Gew. 1.2212
---------	---------------------	--------------------------------

	Verdampfungszeit		
	beobachtet	beobachtet	reducirt auf gl. Gew.
	12.3 Min.	19 Min.	12.66
		Molekulargewicht	
		Berechnet	Gefunden
		76	75.79

Wasser	Sdp. 99 spec. Gew. 0.9596
--------	------------------------------

	Verdampfungszeit		
	beobachtet	beobachtet	reducirt auf gl. Gew.
	12.3 Min.	64 Min.	54.26
		Molekulargewicht	
		Berechnet	Gefunden
		18	17.68

Bei andern, bis jetzt untersuchten Substanzen stimmen die Resultate weniger befriedigend. Für Amylalkohol und Essigäther, Körper

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2656.

von gleichem Molekulargewicht erhielt ich auch nahezu gleiche Verdampfungszeiten (bez. auf die Gewichtseinheit).

Zweck dieser Mittheilung ist mir die ungestörte Verfolgung der kurz angedeuteten Untersuchung zu sichern. Dabei möchte ich noch hinzufügen, dass ich im Lauf der Beobachtungen dahin geführt wurde, die Verdampfungswärmen flüssiger Verbindungen auf ihre Beziehung zu den Molekulargewichten zu prüfen. Ich konnte für sieben der von Regnault in dieser Hinsicht bestuntersuchten Substanzen feststellen, dass für die Siedetemperatur derselben bei 760 mm Barometerstand die Verdampfungswärmen mit der Zunahme des Molekulargewichts kleiner werden.

	Siedepunkt	Verdampfungs- wärme	Molekular- gewicht
Wasser	100° C.	536.67	18
Alkohol	78.4° C.	214.3	46
Aceton	56.3° »	129.72	58
Aethyläther	34.9° »	90.7	74
Schwefelkohlenstoff	46.6° »	83.7	76
Chloroform	61.2° »	61	119.5
Chlorkohlenstoff	76.5° »	46.5	154

Von fünfzehn Flüssigkeiten, deren Verdampfungswärmen mir bekannt, lassen sich dreizehn in Gruppen bringen. Multiplicirt man die Verdampfungswärme jedes einzelnen Gliedes einer solchen Gruppe mit dem betreffenden Molekulargewichte derselben, so erhält man einander ziemlich gleiche Zahlen.

	Verdampfungs- wärme	Molekular- gewicht	Produkt
Wasser	536.67	18	9660.06
Alkohol	214.3	46	9857.8
Aceton	129.72	58	7523.76
Chloroform	61	119.5	7289.5
Chlorkohlenstoff	46.5	154	7161
Aethyläther	90.7	74	6711.8
Schwefelkohlenstoff	83.7	76	6361.2
Chloräthyl	95.02	64.5	6128.79
Zinnchlorid	45.14	260	11736.4
Arsenchlorür	67.73	181.5	12292.99
Essigäther	145.69	88	12820.72
Phosphorchlorür	65.24	137.5	8970.5
Jodäthyl	57.3	156	8938.8

Nur Amylalkohol mit dem Produkt 17954.64 (88×204.03) schliesst sich an keine Gruppe an; dagegen dürfte vielleicht noch Brom mit der Zahl 7963.2 (160×49.77) zu den bei Aceton stehenden Verbindungen zu zählen sein.

Diese Beziehungen der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten zu den Molekulargewichten derselben sind meines Wissens noch nirgends ausgesprochen worden.

Zürich, December 1883. Universitätslaboratorium.

528. O. Hesse: Salzsaures Trimethylamin-Goldchlorid.

(Eingegangen am 14. December.)

Mit Bezug auf die neuliche Mittheilung von Zay über salzsaures Trimethylamin-Goldchlorid ¹⁾ bemerke ich, dass ich die Formel dieser Verbindung schon vor längerer Zeit zu $(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ ermittelte und darüber 1857 im Journal f. prakt. Chemie 71, 480 berichtete. Auch findet man daselbst Angaben über einige Eigenschaften dieses Salzes. In der Folge habe ich dann an der Hand jener Ermittlungen das Trimethylamin in Form des Golddoppelsalzes aus Gemengen von flüchtigen Basen abgeschieden, die bei verschiedenen Untersuchungen erhalten wurden, und glaube beifügen zu sollen, dass neuerdings Guareschi und Mosso bei ihrer Untersuchung über Ptomaine ²⁾ das Gleiche gethan haben. Bei alledem dürfte man aber Aufzeichnungen über fragliches Salz in den chemischen Lehr- und Handbüchern vergeblich suchen.

529. T. E. Thorpe: Ueber das Atomgewicht des Titans.

(Eingegangen am 16. December.)

Die stöchiometrischen Gewichtsmengen, welche gewöhnlich Atomgewichte genannt werden, sind nicht nur die fundamentalen Constanten für chemische Berechnungen, sondern ihre Beziehungen zu einander als blosse Zahlenwerthe sind von der höchsten Bedeutung für die Erkenntniss der eigentlichen Natur der Materie.

Die neuesten Veröffentlichungen von Becker und Clarke in Amerika und von Lothar Meyer und Seubert in Deutschland haben gezeigt,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2918.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 27, 425.

auf welchen geringen experimentalen Grundlagen eine grosse — ja man kann sagen die grössere Zahl der angenommenen Werthe dieser Constanten wirklich beruhen.

Ein bemerkenswerthes Beispiel derart bietet uns das Titan. Bei der Bestimmung des Atomgewichts erhielten Rose und Pierre folgende Werthe:

Rose (1829)	48.13—49.48
Pierre (1847)	50.25

Gewöhnlich wird der von Pierre ermittelte Werth als Atomgewicht des Titans angenommen, während Mendelejeff in seinem natürlichen System der Elemente, welches auf das periodische Gesetz gegründet ist, die Zahl 48 vorzieht, die auch in Rose's Versuchen eine Stütze findet. Sonst ist aber kein Grund vorhanden, welcher darauf hindeutet, dass Rose's Zahl der Wahrheit näher käme als die von Pierre.

Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, das Atomgewicht dieses Elements durch Analysen des Tetrachlorids, Tetra-bromids und Dioxyds zu ermitteln. Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate, die sich aus der Analyse des Chlorids ergaben. Aus diesem ergeben sich drei unabhängige Werthe für Titan, welche sich auf folgende Verhältnisse gründen:

- I. $\text{TiCl}_4 : 4 \text{Ag}$,
- II. $\text{TiCl}_4 : 4 \text{AgCl}$,
- III. $\text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2$.

Erste Reihe: $\text{TiCl}_4 : 4 \text{Ag}$.

Gewogene Mengen von Tetrachlorid wurden durch Wasser in verschlossenen Gefässen zersetzt, das Chlor durch Silber gefällt, wobei ich die von Stas modificirte Methode Gay-Lussac's benutzte.

	Titanchlorid	Angewandtes Silber	Ti(H = 1)
I.	2.43275	5.52797	48.06
II.	5.42332	12.32260	48.07
III.	3.59601	8.17461	47.99
IV.	3.31222	7.52721	48.05
V.	4.20093	9.54679	48.05
VI.	5.68888	12.92686	48.06
VII.	5.65346	12.85490	47.95
VIII.	4.08247	9.28305	47.94
	34.39004	78.16399	48.021

Zweite Reihe: $\text{TiCl}_4 : 4 \text{AgCl}$.

Gewogene Mengen von Tetrachlorid wurden nach ihrer Lösung in Wasser mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und das Silberchlorid gewogen.

	Titanchlorid	Silberchlorid	Ti(H = 1)
IX.	3.31222	10.00235	47.99
X.	4.20093	12.68762	47.98
XI.	5.68888	17.17842	48.00
XII.	5.65346	17.06703	48.06
XIII.	4.08247	12.32442	48.06
	22.93796	69.25983	48.018

Die Totalmenge des auf diese Art gewonnenen Silberchlorids war 69.25983 g, welches aus 52.13881 g desselben Silbers, das in der vorhergehenden Reihe benutzt wurde, dargestellt war. Das Gewicht des Silberchlorids, das so aus einem gegebenen Gewichte von Silber und Titanchlorid gewonnen wurde, ergiebt nicht nur einen weiteren Werth für Titan, sondern es dient auch als genaue Controle für die Genauigkeit des Arbeitens. Denn wenn das Verhältniss von Ag zu AgCl dasselbe ist wie das, welches wir aus der direkten Verbindung von Chlor mit Silber erhalten, so ist sofort die Möglichkeit eines Irrthums ausgeschlossen, welcher durch Mitfällen von Titansäure entstehen könnte und wir haben zugleich eine Garantie für die Reinheit des angewandten Silbers:

$$52.13881 : 69.25983 = \text{Ag} : \text{AgCl} = 1 : 1.3284.$$

Stas fand aus sieben Versuchen, in welchen 969.3548 g Silber 1287.7420 g Silberchlorid ergaben, dass

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 1 : 1.32845.$$

Diese zwei Verhältnisse sind, wie wir sehen, beinahe identisch.

Dritte Reihe: $\text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2$.

Das Tetrachlorid wurde in Wasser gelöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand stark erhitzt:

	Titanchlorid	Titansäure	Ti(H = 1)
XIV.	6.23398	2.62825	47.93
XV.	8.96938	3.78335	48.00
XVI.	10.19853	4.30128	47.95
XVII.	6.56894	2.77011	47.96
XVIII.	8.99981	3.79575	47.98
XIX.	8.32885	3.51158	47.94
	49.29948	20.79032	47.970

Im Vorhergehenden habe ich sämtliche Bestimmungen von Chlor und Titanoxyd, welche überhaupt vorgenommen worden sind, mit Ausnahme von zweien, angegeben; der eine wurde mit einer kleinen Menge von Material gemacht und blos als Vorversuch betrachtet; der andere misslang.

Um eine Ansicht über die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen zu gewinnen, habe ich den Werth für Titan, welcher sich aus jedem Experiment ergab, berechnet. Wahrscheinlich jedoch würden sich die genauesten Werthe aus den Gesamtgewichten des Tetrachlorids, Silbers, Silberchlorids und Titanoxyds ergeben, da man voraussetzen darf, dass die Anwendung von grossen Quantitäten Material die Genauigkeit des Resultats befördere, indem man die Endwerthe aus den Gesamtgewichten berechnet, anstatt als Hilfsmittel die verschiedenen Beobachtungen zu nehmen.

Indem ich mit Lothar Meyer und Seubert annehme, dass das wahrscheinlichste Verhältniss von Ag, Cl, O und H wie folgt, ist:

Ag	6.7456
Cl	2.21586
O	1
H	0.06265

so zeigen die verschiedenen Versuche die folgenden Werthe für Titan:

$$\begin{aligned} \text{I. } \text{TiCl}_4 : 4 \text{Ag} &= 34.39004 : 78.16999 \\ &= 1.75989 : 4 \\ \text{TiCl}_4 : \text{O} &= 11.8715 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0081 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 48.014 : 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II. } \text{TiCl}_4 : 4 \text{AgCl} &= 22.93796 : 69.25983 \\ &= 1.32475 : 4 \\ \text{TiCl}_4 : \text{O} &= 11.8716 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0082 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 48.016 : 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{III. } \text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2 &= 48.29948 : 20.79032 \\ &= 2.37124 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0053 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 47.969 : 1 \end{aligned}$$

Indem ich annehme, dass diese Werthe das gleiche Gewicht haben, so entsteht der Endwerth:

I.	48.014
II.	48.016
III.	47.969
Mittel	48.000

Aus diesen Beobachtungen darf daher gefolgert werden, dass das Titan der sich fortwährend vergrössernden Liste der Elemente, deren Atomgewichte einfache Multiplen des Wasserstoffs sind, zugerechnet werden muss.

Bei diesen Beobachtungen habe ich versucht, solche Irrthümer auszuschliessen, die mir bekannt waren. Es ist allerdings möglich, dass trotz der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe die Resultate durch nicht beobachtete und constante Fehler afficirt sind. Die Erfahrung lehrt uns, dass keine Bestimmung des einen Atomgewichts, wie gut auch die einzelnen Beobachtungen unter einander übereinstimmen, für ganz zufriedenstellend angesehen werden kann, wenn sie von einem einzelnen Reagens abhängt oder sich auf ein einzelnes Verhältniss bezieht. Aus diesem Grunde habe ich mich bestrebt, meine Beobachtungen auf andere Verbindungen des Titans auszudehnen, um den Charakter der Reaktion zu ändern. Leider finden wir, dass sich verhältnissmässig wenige Körper, welche Titan enthalten, für den Zweck der Bestimmung des Atomgewichts darbieten.

Ich stelle jetzt Versuche mit dem Tetrabromid an, welches einigermassen dem Tetrachlorid vorzuziehen ist; die Resultate, welche sich aus seinen Analysen ergeben, werde ich für eine andere Mittheilung vorbehalten, welche auch Einzelheiten über die Darstellung der angewandten Substanzen, der Wägemethode, die Ausführung der Versuche, den Einfluss von Irrthümern u. s. w. enthalten wird.

In Beziehung auf das Tetrabromid möchte ich hier noch bemerken, dass es sehr leicht aus Bromwasserstoffsäure und Tetrachlorid hergestellt werden kann und dieses als eine bequemere Art der Darstellung erscheint, als die zuerst von Duppa benutzte.

530. F. Krafft: Zur Darstellung höherer Olefine, insbesondere über Dodecylen $C_{12}H_{24}$, Tetradecylen $C_{14}H_{28}$, Ceten oder Hexadecylen $C_{16}H_{32}$ und Octadecylen $C_{18}H_{36}$.

(Eingegangen am 18. December.)

Bei Beschreibung der Reihe von höheren Normalparaffinen C_nH_{2n+2} wurde bereits (diese Berichte XV, 1722) die Absicht ausgesprochen, auch für die Darstellung der entsprechenden noch unbekannteren Aethylenhomologen C_nH_{2n} ein brauchbares Verfahren auszuarbeiten. Die vor Kurzem einlässlich durch mich charakterisirten normalprimären Alkohole (diese Berichte XVI, 1714) bilden nun ein bequemes Ausgangsmaterial, das unter anderem gestattet, solche Kohlenwasserstoffe rein zu bereiten und ihre Eigenschaften mit einer für weitere Studien ausreichenden Sicherheit festzustellen.

Eine vorläufige Kenntniss von diesem Gebiet hat man bis jetzt hauptsächlich durch die Beobachtungen, welche Dumas und Pélignot (Ann. Chim. Phys. [2], 62, 8. — 1836) gelegentlich ihrer Unter-

suchung des Cetylalkohols über das »Ceten« machten. Zu dessen Bereitung liessen sie Phosphorsäureanhydrid auf den Alkohol einwirken, wobei die Reaktion offenbar so verläuft, dass zunächst ein Aether entsteht, welcher in einer weiteren Phase unter dem Einfluss der Wärme in das Hydrocarbyl und Phosphorsäure zerfällt. Etwas später machte Smith (Ann. Chim. Phys. [3], 6, 40) die beachtenswerthe Wahrnehmung, dass schon der Wallrath — welcher, wie Heintz dann (Pogg. Ann. 93, 586) schliesslich zeigte, vorwiegend aus Cetylpalmitat besteht — durch trockene Destillation eine Spaltung in Palmitinsäure und Ceten erleidet. Nach ihm hat man die Zersetzungsgleichung



welche natürlich zugleich als Vorbild zahlreicher, mit ähnlichen Muttersubstanzen stets in gleichem Sinne verlaufender Dissociationen gelten darf. Man kann sich nun leicht davon überzeugen, dass beim Erhitzen des allerdings im Vacuum unzersetzt flüchtigen Wallraths unter nur mässig vermindertem Druck die Spaltung noch immer vollständig in der angegebenen Richtung verläuft und ferner davon, dass es beim Zurücklassen eines kleinen Rückstandes in der Retorte dann gelingt, die bei der Zerlegung des hochmolekularen Aethers unter Atmosphärendruck nach Smith schliesslich sich bildenden secundären Zersetzungsprodukte so gut wie ganz zu vermeiden. Es entsteht also aus einem derartigen Aether neben dem Olefin nur noch die unschwer abzuschneidende Fettsäure, die für den vorliegenden Zweck wegen ihrer verhältnissmässig indifferenten Eigenschaften im Vergleich mit anderen wasserentziehenden Mitteln als ein höchst vortheilhaftes erscheinen muss. Somit verfügt man über ein für die Gewinnung der höheren Olefine geeignetes und ergiebiges Verfahren. An diese Wahrnehmung schlossen sich deshalb bald zum Ziele führende Versuche an, aus den höheren synthetischen Alkoholen dem Wallrath ähnliche reine Aether und dann durch deren Dissociation homologenfreie Olefine zu erhalten. Nachfolgend sollen einige Resultate dieser leicht ausführbaren Untersuchungen mitgetheilt werden.

Bringt man gleiche Moleküle zerriebene Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid zusammen, unterstützt die bald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und erhitzt zur Verjagung des entstandenen Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur ca. 15 mm, bis auf 150°, so wiegt das in der Retorte zurückgebliebene Oel genau so viel, als der Theorie nach von reinem Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ sich bilden muss. Mit normalprimärem Dodecylalkohol (Schmp. 24°) reagirt das Chlorid unter Wärmeentbindung und Entwicklung von Chlorwasserstoff; zur Vollendung der Reaktion bringt man das Gefäss in ein Oelbad und steigert dessen

Temperatur zuletzt ganz kurze Zeit auf 160—180°. Mischt man die beiden Körper im Verhältniss der Moleculargewichte, mit einem geringen Ueberschuss des Säurechlorids, so erstarrt das Produkt beim Erkalten zu einer kaum gefärbten, gross-krystallinischen Masse, welche nach dem Auskochen mit etwas Alkohol reines Dodecylpalmitat $C_{28}H_{56}O_2$ ist. Dasselbe schießt aus viel Alkohol oder wenig Aether leicht in grossen, bei ca. 41° schmelzenden Blättern an, deren Analyse zu 79.12 pCt. Kohlenstoff, 13.35 pCt. Wasserstoff und 7.53 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) führte, während sich für obige Formel 79.24 pCt. Kohlenstoff, 13.21 pCt. Wasserstoff und 7.55 pCt. Sauerstoff berechnen. — Unter sehr stark vermindertem Druck lässt sich dieser Körper, wie auch seine unten genannten Homologen ohne Zersetzung destilliren: bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, besser noch einer Pression von ca. 600 mm findet dagegen schon durch eine Destillation fast vollständige Spaltung in Olefin und Fettsäure statt. Das einzige Hydrocarbür, welches hierbei entsteht, und sich durch Rectificiren sowie Behandeln mit weingeistiger Kalilauge sehr rasch auf einen völlig constanten Siedepunkt — unter 15 mm 96° — bringen lässt, ist das Dodecylen $C_{12}H_{24}$. Die Kohlenwasserstoffbestimmung desselben ergab 85.54 pCt. Kohlenstoff und 14.45 pCt. Wasserstoff, während der Formel, wie übrigens allen Gliedern der homologen Reihe C_nH_{2n} , 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff zukommen. Das spezifische Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, war bei verschiedenen Temperaturen: $d_0 = 0.7729$; $d_{15} = 0.7620$; $d_{20} = 0.7511$. Der Erstarrungs- sowie Schmelzpunkt der rektificirten Flüssigkeit wurden nach der bereits früher (diese Berichte XV, 1694) für stärkere Kältegrade angegebenen Methode mittelst schwefliger Säure zu — 31° bestimmt. Die mindestens sehr annähernde Richtigkeit dieser Beobachtung ergibt sich nebenbei aus dem Vergleich mit den höheren Homologen des Dodecylens. Für das spezifische Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs bei der Erstarrungstemperatur berechnet sich aus obigem sehr approximativ $d_{-31} = 0.7954$. Zur möglichst sicheren Feststellung der Eigenschaften wurde das Dodecylen wiederholt in grösserer Menge dargestellt und hierbei die vorstehenden Angaben völlig bestätigt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei — 31.5°, das Volumgewicht war $d_0 = 0.7732$. — Sobald bei der ersten Rektifikation der Spaltungsprodukte des Dodecylpalmitats aller Kohlenwasserstoff abdestillirt ist, steigt der Quecksilberfaden plötzlich, unter 15 mm auf ca. 214—218°, wo dann Palmitinsäure (Siedepunkt 215° unter 15 mm) übergeht, während nur eine kleine Menge von bei der Dissociation unzersetzt mit übergerissenem Dodecylpalmitat zurückbleibt. Dies letztere hat sich also fast vollständig und glatt zerlegt, nach der Gleichung:



Um dem Tetracyclalkohol (Schmp. 38°) die Elemente des Wassers zu entziehen und ein Olefin mit 14 Kohlenstoffatomen zu erhalten, operirt man in zweckmässiger Weise ganz wie im vorstehenden Falle. Man erwärmt den Alkohol mit einer äquivalenten Menge Palmitylechlorid, wodurch sich das bei ca. 48° schmelzende Tetracyclpalmitat $C_{30}H_{60}O_2$ bildet. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde wiederum durch eine Verbrennung controlirt, bei der sich 79.68 pCt. Kohlenstoff, 13.47 pCt. Wasserstoff und 6.85 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) ergaben, während die Formel 79.65 pCt. Kohlenstoff, 13.27 pCt. Wasserstoff und 7.08 pCt. Sauerstoff verlangt. — Der Palmitinsäuretetracycläther ist gegen hohe Temperaturen noch weniger beständig, als das Dodecylpalmitat, jedoch wurde auch hier bei der trockenen Destillation der Druck nicht unter ca. 500 mm erniedrigt und dabei wiederum ein kleiner Rückstand in der Retorte gelassen, um das Destillat nicht durch Zersetzungsprodukte des aus der Palmitinsäure bei hohen Temperaturen sich stets bildenden Palmitons zu verunreinigen. Letzteres bleibt dann unangegriffen zurück. Die grosse Siedepunktsdifferenz der beiden Spaltungsprodukte des Tetracyclpalmitats gestattet leicht deren Trennung durch Rektifikation. Der alsbald zwischen $1-2^{\circ}$ übergehende Kohlenwasserstoff wurde mit wenig weingeistigem Kali behandelt, nach Wasserzusatz abgehoben und nochmals destillirt. Unter einem Druck von ca. 15 mm siedete das Tetracyclen $C_{14}H_{28}$ jetzt kaum höher als 127° . Diese Flüssigkeit enthielt 85.79 pCt. Kohlenstoff und 14.41 pCt. Wasserstoff, während die Formel, wie oben 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff verlangt. In einer Mischung von Eis mit Kochsalz erstarrte das Tetracyclen sofort zu einer blättrig krystallinischen Masse, die bei -12° wieder schmolz. Die genauere Beobachtung des Schmelzpunktes geschah hier, wie bereits früher in der Weise, dass man die geräumige Proberöhre mit dem abgekühlten Alkohol unter Umschütteln mehr und mehr aus der Kältemischung heraushob, wodurch man eine allmähliche Temperatursteigerung ganz in der Hand hat.

Das spezifische Gewicht des Tetracyclens war: $d_4 = 0.7852$; $d_{16} = 0.7745$; $d_{20} = 0.7638$ und berechnet sich durch Interpolation für den angegebenen Schmelzpunkt zu $d_{12} = 0.7936$. Die Molekülgrösse des durch seine Eigenschaften sich scharf individualisirenden Hydrocarburs wird durch dessen glatte Bildungsweise mit Sicherheit festgestellt. — Da bei einem solchen Molekulargewicht die Folgen einer Zusammensetzungs-differenz H_2 für die physikalischen Eigenschaften nicht bedeutend sein können, so war von vorneherein eine gewisse Aehnlichkeit dieser Olefine mit den entsprechenden Normalparaffinen zu erwarten; so sei zum Vergleich hier aus der bezüglichen Abhandlung wiederholt, dass das normale Tetradecan, $C_{14}H_{30}$, bei circa 4.5° schmilzt und unter 15 mm bei 129.5° siedete. Dagegen wird, was das

Verhalten gegen Reagentien anbetrifft, das Paraffin beispielsweise durch sehr kleine, wie auch grössere Brommengen bei gewöhnlicher Temperatur und an der Luft nur vorübergehend bis zum Verdunsten des Halogens gefärbt, während die Olefine sich sofort sehr energisch mit Brom verbinden.

Für das Ceten, $C_{16}H_{32}$, aus Cetylalkohol liessen sich schon mit Rücksicht auf die nahe Uebereinstimmung der Kochpunkte für je zwei correspondirende Anfangsglieder der Methan- und Aethylenreihe, annähernd dieselben Siedepunktzahlen erwarten, welche das in dieser Hinsicht unter verschiedenen Pressionen genau untersuchte Normalparaffin, $C_{16}H_{34}$, aufweist. Da dies nun in der That zutrifft, so gelang es mir schon vor Gewinnung der Aethylenhomologen aus künstlichen Alkoholen leichter noch, als dies wahrscheinlich sonst der Fall gewesen wäre, aus käuflichem Wallrath ein fast völlig reines Ceten in grösserem Maassstabe darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Wallrath unter einem Druck von 200—300 mm trocken destillirt. Aus den hierbei gebildeten Spaltungsprodukten — soweit sich aus dem Anschein beurtheilen lässt, einem Gemenge von Fettsäuren mit mehreren Olefinen, — konnte das Ceten durch öfteres Rektificiren im luftverdünnten Raume, unter Einstellung auf den vermutheten Siedepunkt, sowie durch Behandlung des rohen Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Kalilauge abgeschieden werden. Man erhält so zunächst ein innerhalb weniger Grade übergehendes Präparat, welches bei Frost grösstentheils erstarrt und sich durch scharfes Auspressen (bei etwa -3°) von dem beigemengten Oele trennen lässt. Der Körper siedet jetzt fast ganz innerhalb eines Grades, unter 15 mm bei $154-155^{\circ}$, und erstarrt rasch zu einer grosskrystallinischen Masse, um bei $+4^{\circ}$ wieder zu schmelzen. Den Angaben von Dumas und Péligré zufolge wurde das Ceten bisher als ein nicht gefrierbares Oel betrachtet. Die Elementaranalyse führte mit 85.51 pCt. Kohlenstoff und 14.69 pCt. Wasserstoff zur Zusammensetzung der Aethylenreihe. Nach andauerndem Stehen in einem lose verstopften Gefässe hatten Schmelz- und Siedepunkt sich nicht verändert, und der Kohlenwasserstoffgehalt betrug 85.84 pCt. Kohlenstoff und 14.46 pCt. Wasserstoff, wonach in Bestätigung der älteren Angaben die Olefine ziemlich luftbeständig sind. Bei der Aehnlichkeit mit dem unter 15 mm bei 157.5° siedenden, bei $+18^{\circ}$ schmelzenden Normalhexadecan, wurde für das Ceten die Zugehörigkeit zur Aethylenreihe noch durch die Darstellung eines gut krystallisirenden Bromadditionsproduktes festgestellt, welches später beschrieben werden soll. Das specifische Gewicht des Cetens aus Wallrath ergab sich für den flüssigen Zustand zu: $d_4 = 0.7915$; $d_{16} = 0.7839$; $d_{27.1} = 0.7686$. Für ein Präparat älterer Darstellung beobachtete Hr. Mendelejeff (C. R. 51, 97) die Dichte $d_{15} = 0.78932$. — Beim Studium der Zer-

setzung des Wallraths verdient noch gelegentliche Berücksichtigung die Frage in Betreff der Entstehung von Homologen des Cetens.

Da nach den hierüber von mir gemachten Angaben der Hexadecylalkohol (Schmp. 49.5°) aus Palmitinaldehyd mit dem Cetylalkohol aus Wallrath identisch ist, so stimmen selbstverständlich auch die aus beiden erhaltenen Kohlenwasserstoffe durchaus mit einander überein. Um indessen Hexadecylen $C_{16}H_{32}$ in homologenfreiem Zustande und zur endgültigen Fixirung seiner Eigenschaften aus dem künstlichen Alkohol zu gewinnen, wurde letzterer zuvörderst mit der äquivalenten Menge Palmitylchlorid zusammengebracht. Schon bei Zimmertemperatur beginnt die Einwirkung der zwei Körper auf einander; durch kurzes Erwärmen im Oelbade bis gegen 180° wird dieselbe rasch beendet. Das so gebildete Hexadecylpalmitat wurde zur Reinigung mit Alkohol in der Wärme behandelt, schmolz aus Aether umkrystallisirt bei 53—54° und enthielt 80.06 pCt. Kohlenstoff, 13.48 pCt. Wasserstoff und 6.46 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz), während der Formel $C_{32}H_{64}O_2 = 80.00$ pCt. Kohlenstoff, 13.33 pCt. Wasserstoff und 6.67 pCt. Sauerstoff entsprechen. — Durch eine Destillation unter 300—400 mm wurde dieser Aether fast ganz in Hexadecylen und Palmitinsäure gespalten. Man trennt das Olefin durch Rektificiren im stark luftverdünnten Raume von der Fettsäure soweit, als dies ohne merklichen Substanzverlust angeht. Darauf löst man in warmem Alkohol, versetzt mit Ammoniak und heisser Chlorbaryumlösung und fällt durch Wasser ein Gemenge von Hexadecylen und Baryumpalmitat aus. Letzteres bleibt beim Behandeln mit Aether ungelöst zurück; indessen wurde zur möglichsten Sicherung seiner Reinheit der nach Abdunsten des Aethers bei constanter Temperatur überdestillirte Kohlenwasserstoff nochmals mit alkoholischem Kali behandelt und schliesslich ein letztes Mal rektificirt. Dies Produkt, welches leicht erstarrt und bei 0° gepresst nicht die kleinste Oelspur an Fliesspapier abgibt, ist mit dem vorher beschriebenen Ceten aus Wallrath identisch. Es schmilzt bei circa + 4 bis 4.1° und siedet unter einem Druck von circa 15 mm bei 155°. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers war $d_4 = 0.7917$; $d_{15} = 0.7842$; $d_{37.1} = 0.7689$. Die Verbrennung führte zu 85.61 pCt. Kohlenstoff und 14.44 pCt. Wasserstoff, und entscheidet vollkommen über die Zugehörigkeit zur Aethylenreihe überhaupt, während die Molekularformel $C_{16}H_{32}$, wie in den übrigen Fällen, aus derjenigen des Hexadecylalkohols in unzweideutiger Weise sich ergibt.

Das Homologon des Aethylens mit achtzehn Kohlenstoffatomen, welches ebenfalls leicht dargestellt werden konnte, ist noch bei Zimmertemperatur fest und durch grosskrystallinische Struktur ausgezeichnet. Das zu diesem Kohlenwasserstoff führende Oktadecylpalmitat entsteht durch Zusammenschmelzen des Alkohols (Schmp. 59°)

mit Palmitylchlorid als eine ebenfalls gegen 59° schmelzende Krystallmasse, welche 80.34 pCt. Kohlenstoff, 13.56 pCt. Wasserstoff und 6.10 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) enthielt, gegenüber den für $C_{34}H_{68}O_2$ berechneten 80.32 pCt. Kohlenstoff, 13.38 pCt. Wasserstoff und 6.30 pCt. Sauerstoff. — Der passendste Druck für die Dissociation jedes einzelnen dieser Aether bleibt noch zu ermitteln: der eben genannte Körper wurde unter einer Pression von 120—140 mm durch trockene Destillation zerlegt und das hierbei gebildete Olefin in gleicher Weise gereinigt, wie das Hexadecylen. Man erhält so das bei $+18^{\circ}$ schmelzende und unter circa 15 mm Quecksilberdruck constant gegen 179° siedende Oktadecylen $C_{18}H_{36}$. Die Kohlenwasserstoffbestimmung, wie die Mehrzahl der vorstehenden durch Hrn. J. Bürger ausgeführt, ergab 85.57 pCt. Kohlenstoff und 14.41 pCt. Wasserstoff, während die Theorie 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff fordert. Der Körper lässt sich aus Weingeist beim Abkühlen der Lösung auf Eistemperatur leicht umkrystallisiren, ohne merkliche Veränderung des oben angegebenen Schmelzpunktes. Wie seine Homologen löst sich das Oktadecylen in Aether leichter, als in Weingeist, ist dagegen in Wasser unlöslich. Das spezifische Gewicht wurde für die durch Destillation gereinigte Substanz im flüssigen Zustande bestimmt und ergab sich hierbei zu $d_{18} = 0.7910$; $d_{22.1} = 0.7881$; $d_{33.6} = 0.7790$. Mit Brom verbindet sie sich augenblicklich.

Eine tabellarische Zusammenstellung ergibt für die wichtigsten Eigenschaften der höheren Aethylenhomologen:

Formel	Schmelzpunkt	Spec. Gew. eben geschm.	Siedepunkt unter 15 mm
Dodecylen $C_{12}H_{24}$	-31°	$d_{-31} = 0.7954$	96°
Tetradecylen $C_{14}H_{28}$	-12°	$d_{-12} = 0.7936$	127°
Hexadecylen $C_{16}H_{32}$	$+4^{\circ}$	$d_4 = 0.7917$	155°
Oktadecylen $C_{18}H_{36}$	$+18^{\circ}$	$d_{18} = 0.7910$	179°

Hierzu sei einstweilen nur noch bemerkt, dass das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeiten beim Erstarrungspunkt der Reihe nach nahezu das gleiche ist, und ferner, dass es in willkommener Bestätigung des zuerst an den höheren Normalparaffinen beobachteten Volumengesetzes für den Erstarrungspunkt, inmitten der spezifischen Gewichte des eben geschmolzenen Stearons $C_{35}H_{70}O$ mit $d_{88.4} = 0.7979$ und des Pentatriacontans $C_{35}H_{72}$ mit $d_{74.7} = 0.7816$, also zwischen den zwei, früher (diese Berichte XV, 1725) erreichten Grenzwerten, sich befindet.

Basel, Universitätslaboratorium, December 1883.

591. Theod. Salzer: Ueber den Krystallwassergehalt der bernsteinsauren Kaliumsalze.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Richtigkeit der seitherigen Angaben über den Krystallwassergehalt der bernsteinsauren Kaliumsalze $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$ und $KHC_4H_4O_4 + 2H_2O$ wurde von mir bezweifelt, weil weitaus die meisten neutralen Salze mehr Krystallwasser binden können als die zugehörigen sauren Salze; ausserdem wollte ich erfahren, ob nicht das neutrale bernsteinsaure Kalium mehr Wasser aufnehmen könne oder müsse als neutrales malonsaures und isobernsteinsaures Kalium¹⁾ (Vorl. Mittheilung hierüber s. Ann. Chem. Pharm. Bd. 211, S. 13 und Pharm. Zeitg. 1881—1883). Hierdurch zu einer Wiederholung der betreffenden Analysen veranlasst, kann ich als Ergebniss derselben mittheilen, dass in der That neutrales bernsteinsaures Kalium ein Molekül Wasser mehr bindet, als bis jetzt angenommen wurde.

Das neutrale Salz wurde von Döpping in undeutlichen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen erhalten, welche bei 100° C. 15.6 resp. 16.8 pCt. Wasser verloren, bei 200° C. keinen weiteren Gewichtsverlust mehr erlitten und deshalb die Formel $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (neu) erhielten (siehe Ann. Chem. Pharm. Bd. 47). Bald darauf theilte Fehling (ebendas. Bd. 49) mit, dass er neutrales bernsteinsaures Kalium in luftbeständigen, dünnen, rhombischen Tafeln erhalten habe, welche bei 100° C. 4.2 resp. 4.8 pCt. Wasser verloren und denen deshalb die Formel $K_2C_4H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ zukäme; aus der Mutterlauge wäre ein anderes hygroskopisches Salz in nicht so deutlichen Krystallen erhalten worden. (Der Bericht über diese Arbeiten in der IV. Auflage von Gmelin's Handbuch kann Missdentungen veranlassen.)

Ich erhielt das Salz durch sorgfältige Neutralisation von reiner Bernsteinsäure mit reinem (bez. natriumfreiem) kohlenurem Kalium und starkes Eindampfen in dünnen, zerfliesslichen Täfelchen (I und II), mittelst des Exsiccators aber leicht in grösseren Krystallen (III und IV) (sämmtlich bei Zimmertemperatur).

Hr. Prof. K. Haushofer in München hatte die Güte, die Krystalle zu untersuchen, und schreibt darüber:

»Rhombisch: $a : b : c = 0.5399 : 1 : 0.9610$.

Beobachtete Flächen: $\infty P(p)$, $oP(c)$, $\check{P}\infty(r)$, $\infty\check{P}\infty(b)$.

¹⁾ Die Zahl der Wassermoleküle der Calciumsalze dieser Säurereihe steht in einfacher Beziehung zu der Zahl der Zwischenglieder zwischen den beiden Carboxylen.

Gemessen	Berechnet
b : p = *118.22°	—
b : r = *133.33°	—
p : p = 123.22°	123.16° (vorn)
p : p = 56.38°	56.44° (über b)
r : c = 136.0°	136.7°
r : r = 91.50°	92.14°
p : s = 108.45°	109.14°

Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid $\infty \check{P} \infty$; erste Mittellinie der Verticalaxe.

Das zu den Analysen bestimmte neutrale bernsteinsaure Kalium wurde durch Pressen zwischen Fließpapier und etwa halbstündiges Einlegen in den Exsiccator getrocknet, dann anfangs bei 50° C. (indem sonst das Salz in seinem Krystallwasser schmilzt), zuletzt bei 150° C. entwässert; ein Molekül Wasser erscheint fester gebunden als die beiden andern, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

0.706 g verloren in 1 Std. bei einer Temperatur von 50° C.	0.035 g Wasser
und ferner	» » » » » » 100° C. 0.031 g »
» » » » » »	» » 100° C. 0.024 g »
» » » » » »	» » 100° C. 0.010 g »
» » » » » »	» » 100° C. 0.008 g »
» » » » » »	» » 130° C. 0.042 g »
» » » » » »	» » 130° C. 0.005 g »
» » » » » »	» » 150° C. 0.000 g »

Neutrales bernsteinsaures Kalium:

	Berechnet		Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.			
$K_2C_4H_4O_4$	194	78.23	—	—	—	—	
$3H_2O$	54	21.77	21.8	21.6	21.8	21.9	»
	248	100.00					

Die Frage, ob das neutrale bernsteinsaure Kalium auch mit 2 Molekülen Wasser nach Döpping oder mit 1½ Molekülen Wasser nach Fehling krystallisiert, kann ich natürlich nicht unbedingt verneinen; doch dürfte zu berücksichtigen sein, dass Döpping ausgebildete Krystalle zur Analyse nicht verwenden konnte; ausserdem ist einigermaßen auffallend, dass die erste Krystallisation von Fehling's Salz selbst nach der Entwässerung so wenig hygroskopisch gewesen sein soll, was mit allen anderen Beobachtungen nicht übereinstimmt¹⁾.

Was nun das saure bernsteinsaure Kalium betrifft, so sind auch hierüber die Angaben Döpping's und Fehling's verschieden: es

¹⁾ Sollte Fehling ein Salz $K_3H(C_4H_4O_4)_2$ gehabt haben?

stellt nach Döpping durchsichtige, sechsseitige Säulen des ein- und zweigliedrigen Systems dar, welche an der Luft verwittern und bei 100° C. 2 Moleküle Krystallwasser verlieren, während es nach Fehling wasserfrei krystallisiren soll. Ich erhielt bei einer ersten Darstellung, wahrscheinlich weil etwas zu viel Säure verwendet worden, nur wasserfreies Salz, welches jedoch nach dem Ergebniss von Titrirungen mittelst Normalalkali mit Fehling's übersaurem Salz $\text{KH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ vermischt schien; ein Auslesen der betreffenden Krystalle war mir nicht möglich. Bei einer zweiten Darstellung wurde ein Säureüberschuss sorgfältig vermieden und grosse Krystalle des rasch verwitternden Döpping'schen Salzes erhalten, welche bei 100° C. getrocknet genau 18.7 pCt. Wasser verloren, entsprechend der Formel $\text{KH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Worms, den 18. December 1883.

532. Robert Behrend: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigäther.

(Eingegangen am 22. December.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Harnstoff und Acetessigäther vereinigen sich bei 100—110° unter Wasserabspaltung zu einer Verbindung, welcher nach den Analysen die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ zukommt.



Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und Acetessigäther im Oelbade einige Stunden auf die angegebene Temperatur und behandelt das Produkt mit Wasser. Die neue Verbindung bleibt ungelöst zurück und wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus Aether umkrystallisirt. Aus letzterem scheidet sie sich beim Verdunsten in Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 147° liegt. In Wasser ist der Körper wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt 10—20 pCt. des Acetessigäthers.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
C	48.6	48.8 pCt.
H	7.1	7.0 »
N	16.7	16.3 »

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein unter Bildung von Harnstoff und den Zersetzungsprodukten des Acetessigäthers.

Durch Natriumäthylat wird der Körper schon in der Kälte verseift. Das Natronsalz löst sich nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser auf. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und scheidet aus den Salzen der meisten Metalle Niederschläge ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz in feinen Nadelchen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_7N_3O_3Na$
C	35.6	36.1 pCt.
H	4.4	4.2 „
N	13.7	13.9 „

Um festzustellen, ob beide Amidradikale des Harnstoffs oder nur eins, oder drittens auch die Methylengruppe des Acetessigäthers sich an der Reaction betheiligen, werde ich die Einwirkung von substituirten Harnstoffen auf Acetessigäther studiren und ferner auch andere Körper, welche die Ketongruppe enthalten, in den Kreis der Untersuchungen ziehen.

Leipzig, den 20. December 1883.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium.

533. C. Graebe und Ph. A. Guye: Ueber Hydrüre des Naphtalins.

(Eingegangen am 23. December.)

I. Naphtalintetrahydrür.

Vor einiger Zeit hat Agrestini¹⁾ mitgetheilt, dass er bei Versuchen, das Naphtalintetrahydrür nach der Methode darzustellen, die der Eine von uns früher angegeben hat, ein Gemenge von Naphtalin und Naphtalinhexahydrür erhalten habe. Es erschien uns dieses Resultat um so auffallender, als wir kurz vor Kenntnissnahme obiger Mittheilung von Neuem Naphtalintetrahydrür dargestellt hatten und unsere Versuche die früheren Ergebnisse vollkommen bestätigten. Wir haben nun gefunden, dass die Verschiedenheit der Resultate von Agrestini und uns auf Temperaturdifferenz zurückzuführen ist. Wir hatten bei der Darstellung des Naphtalintetrahydrürs aus 10 g Naphtalin, 3 g amorphem Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) die beste Ausbeute erhalten, wenn das Thermometer des Luftbades bei 220—240° stand und letztere Temperatur nicht überschritten wurde. Controlversuche mit einem Thermometer im Inneren der

¹⁾ Gazz. chim. XII, 491. Auszug diese Berichte XVI, 796.

eisernen Röhre, in welcher sich die zugeschmolzenen Glasröhren befanden, zeigten, dass in derselben die Temperatur 10—15° niedriger ist. Bei unseren Darstellungen waren daher die Röhren bis auf 210 bis 225° erwärmt worden und liessen wir die Temperatur von 225° nicht übersteigen. Die Zeit des Erhitzens betrug 7—8 Stunden. Unter diesen Umständen hatte sich nie freies Jod in den Röhren ausgeschieden. 10 g Naphtalin lieferten im Durchschnitt 7—8 g reines Tetrahydrür. Bei der Rektifikation grösserer Mengen wurde nur eine äusserst geringe Quantität eines Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen Siedepunkt dem des Hexahydrürs entsprach. Als reines Naphtalintetrahydrür nochmals mit Jodwasserstoff und Phosphor während 7 Stunden auf 215—225° erwärmt wurde, hatte sich der Siedepunkt nicht geändert, gab die Analyse wieder Zahlen, die dem Tetrahydrür entsprechen (Analyse IV). Da der eine von uns früher die analytischen Resultate nicht mitgeteilt hatte, so führen wir sie zusammen mit unseren neuen Bestimmungen an.

	Ber. für $C_{10}H_{12}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	90.91	90.64	91.05	90.40	90.97 pCt.
H	9.09	9.24	9.25	9.10	9.08 »

Bei mehreren Analysen wurde ein und selbst mehrere Procent Kohlenstoff zu wenig erhalten. Wir schrieben dies anfangs einem Gehalt von Jod her, da nach dem Destilliren mit Natrium die Verbrennungen gut stimmende Werthe lieferten.

Als wir aber dann nach einiger Zeit den Kohlenwasserstoff wieder analysirten, gaben die Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen erheblich weniger als 100 pCt. Es rührt dies von der Bildung sauerstoffhaltiger Körper durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft her.

Dasselbe Naphtalintetrahydrür, welches frisch destillirt, die analytischen Werthe II gab, lieferte drei Tage später nur noch 99 pCt. für Kohlenstoff und Wasserstoff.

C	90.11 pCt.
H	8.85 »
<hr/>	
	98.96 pCt.

Der Kohlenwasserstoff war in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäss aufgehoben worden. Als die Analyse nach drei Monaten wiederholt wurde, fanden wir folgende Zahlen:

	I.	II.
C	86.51	86.61 pCt.
H	8.79	8.88 »
<hr/>		
	95.30	95.49 pCt.

Analyse I. ist mit dem oxydirten Kohlenwasserstoff direct ausgeführt worden. Um zu constatiren, dass weder eine Aufnahme von Wasser noch eine blosse Absorption von Sauerstoff vorlag, wurde die Analyse II. mit demselben Material ausgeführt, nachdem es bis auf 180° erwärmt worden war. Entweichen von Wasser war nicht zu bemerken.

Dasselbe Produkt wurde dann destillirt, es ging zuerst unverändertes Hydrür über, welches über Natrium rektificirt folgende analytische Werthe lieferte:

C	90.39 pCt.
H	9.11 »
	<hr/> 99.50 pCt.

dann trat Wasserabspaltung ein und es blieb ein sauerstoffhaltiges Harz zurück, welches in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt wurde. Es bildete ein nicht fest werdendes, dickes, fast farbloses Oel. Die Analyse gab folgende Werthe:

C	84.39 pCt.
H	7.55 »
	<hr/> 91.94 pCt.

Der Formel $C_{10}H_{10}O$ würden 82.2 pCt. Kohlenstoff und 7.2 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Den Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs¹⁾ hatte der Eine von uns früher 12° niedriger gefunden wie Naphtalin und ihn mit Zugrundelegung des von Geissler angenommenen Naphtalinsiedepunkts 217° zu 205° berechnet. Wir sind wieder genau zu demselben Resultat gelangt, so dass der Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs zu 206° angenommen werden muss, wenn der des Naphtalins gleich 218° als Grundlage der Berechnung dient. Die Dampfdichte mit dem Hofmann'schen Apparat im Anilindampf bestimmt, entspricht der Formel $C_{10}H_{12}$.

Berechnet	Gefunden
Dichte 4.57	4.58

Sulfonsäure des Naphtalintetrahydrürs.

Wir haben auch die Sulfonsäure des Tetrahydrürs nochmals dargestellt und analysirt und die früheren Angaben des Einen von uns bestätigt gefunden. Wir fügen als Ergänzung der ersten

¹⁾ In meiner ersten Mittheilung über Naphtalintetrahydrür steht in Folge eines Druckfehlers, dass sich dasselbe leicht mit Pikrinsäure verbindet. Statt leicht muss nicht gesetzt werden. Ich hatte nicht besonders bisher darauf aufmerksam gemacht, da in den Lehrbüchern (wie z. B. in demjenigen von Beilstein) obige Angabe richtig gestellt worden war. Graebe.

Mittheilung die analytischen Resultate an. Das Naphtalintetrahydrür wurde mit der 3—4fachen Menge concentrirter Schwefelsäure etwa 3 Stunden auf 40° erwärmt. Hierbei entstand wesentlich nur Monosulfosäure, während bei 100° auch Bisulfosäure sich bildet.

Die Naphtalintetrahydrürsulfosäure (aus dem Barytsalz erhalten) besteht aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen. Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich reichlich löslich und krystallisirt in Tafeln.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}SO_3Na + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
C	51.28	50.80	—	pCt.
H	4.70	5.19	—	»
Na	9.87	9.90	—	»
H ₂ O	6.6	6.0	6.4	»

Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Tafeln, ist in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich. Auch in Alkohol ist es reichlich löslich. Den Analysen nach scheint das Salz wie das Tetrahydrür Neigung zur Oxydation zu besitzen oder leicht etwas Krystallwasser zurück zu behalten. Es wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Baryt gefunden. Der gefundene Wasserstoffgehalt zeigt aber auch bei diesem Salz, dass eine Sulfosäure des Tetrahydrürs vorliegt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$	Gefunden		
C	42.93	42.41	41.43	— pCt.
H	3.94	3.96	4.25	— »
Ba	24.51	24.06	24.01	23.85 »
$\frac{1}{2}H_2O$	4.61	4.55	—	— »

II. Naphtalinhexahydür.

Das Hexahydür des Naphtalins hatte zuerst Wreden¹⁾ durch 55stündiges Erhitzen von 4 g Naphtalin mit $\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 245° dargestellt. Agrestini erhielt es, wie erwähnt, als er Naphtalin mit den für die Gewinnung des Tetrahydrürs berechneten Mengen Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 235° erwärmte. Hierbei hatte sich Jod ausgeschieden und war ein Gemenge von Naphtalin und Hexahydür erhalten worden, aus dem er 48 pCt. des letzteren isoliren konnte. Es erschien natürlich zweckmässiger, bei der Darstellung des Hexahydürs so viel Phosphor zuzugeben, dass keine Jodausscheidung entstehen kann. Unter folgenden Bedingungen erhielten wir eine reichliche Aus-

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie von Beilstein 1200.

beute an Naphtalinhexahydür. Die Röhren wurden mit 6.7 g Naphtalin, 3 g rothem Phosphor, 9 bis 10 g Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) während 8–10 Stunden auf 240–250° erwärmt. In den Röhren war kein freies Jod ausgeschieden, sie enthielten aber etwas Jodphosphonium. Das Gewicht des gebildeten, flüssigen Kohlenwasserstoffs war fast genau so gross als das des angewandten Naphtalins und nach der Rectifikation wurden 80–85 pCt. Hydür erhalten, welches von 198–200° übergang. Dasselbe ist Hexahydür. Unverändertes Naphtalin war nicht mehr vorhanden.

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	88.97 pCt.
H	10.45	10.67 „

Den Siedepunkt fanden wir 18.5 bis 18° tiefer wie Naphtalin.

Das Naphtalinhexahydür siedet also bei 199.5–200°. Es stimmt dies mit der Angabe Wreden's (195–200°), aber nicht mit der Bestimmung von Agrestini, der den Siedepunkt (Thermometer ganz im Dampf) bei 764 mm Druck zu 204–205° angiebt. Nach unseren Beobachtungen ist diese Angabe zu hoch und rührt vielleicht daher, dass das Hexahydür schon durch die Luft etwas oxydirt war. Wir haben bei all' diesen Hydüren gefunden, dass dann der Siedepunkt steigt.

Naphtalinbihydür.

Nach Berthelot bildet sich ein bei 200–210° siedendes Naphtalinbihydür beim Erwärmen von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Es liegt hier vermuthlich eine durch das freie Jod bewirkte Umwandlung der zuerst gebildeten wasserstoffreicheren Hydüre in Bihydür vor. Wir haben direct aus Naphtalin Jodwasserstoffsäure und Phosphor kein Bihydür erhalten können. Dagegen haben wir von neuem constatirt, dass aus Naphtalintetrahydür¹⁾ durch Behandeln mit Brom ein Bihydür gewonnen werden kann. Naphtalintetrahydür wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom (etwas mehr wie 2 Atome) zugefügt. Das entstandene Bromür liefert sowohl bei der direkten Destillation als bei vorherigem Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat neben Naphtalin einen bei 212° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. Abgekühlt erstarrt das Bihydür und schmilzt ungefähr bei 8–10°. Die Ausbeute an Bihydür war keine gute.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀	Gefunden	
C	92.31	91.94	92.03 pCt.
H	7.69	7.96	7.92 „

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte V, 679.

584. Theodor Wilm: Ueber ein neues Rhodiumsalz.

(Eingegangen am 27. December.)

Im Verlauf meiner Arbeiten über Platinmetalle habe ich namentlich gelegentlich der Gewinnung von Rhodium aus den nach der Abscheidung des Platins und eines Theils des Palladiums bleibenden NaCl- und NH₄Cl-haltigen Mutterlaugen häufig das Auftreten wohl ausgebildeter glänzender sechseckiger Tafeln von rein himbeerrother Farbe beobachtet, welche statt der zu erwarten gewesenen bisher bekannten jedoch in ganz anderen Formen krystallisirenden Doppelsalze des Rhodiumsesquichlorids mit Chlorammonium — erster und zweiter Reihe nach Claus — d. h. Rh₂Cl₆, 6NH₄Cl + 3H₂O und Rh₂Cl₆·4NH₄Cl + 2H₂O, in bald grösserer bald geringerer Menge zur Ausscheidung kamen. Ich habe die Existenz dieses neuen Salzes in meiner kleinen Schrift »zur Chemie der Platinmetalle«¹⁾ erwähnt, doch war es mir bisher nicht gelungen dasselbe seiner leichten Löslichkeit wegen, welche es mit den stets in der Mutterlange im Ueberschusse vorhandenen NaCl und NH₄Cl gemein hat, in reinem Zustande darzustellen. Ferner waren mir damals sowohl die Bedingungen unbekannt, unter denen sich vorzugsweise jenes Salz bildet, als auch besonders seine Eigenthümlichkeit durch Einwirkung von Wasser in ein anderes Salz überzugehen, was ebenfalls eine Hauptursache war, dass alle Versuche scheiterten, das so schön krystallisirende Salz in derselben Form durch Umkrystallisiren in wässriger Lösung zu reinigen.

Da sich meine Arbeiten auf dem Gebiete der Platinmetalle in letzter Zeit vorzüglich auf das Rhodium concentrirten, so war mein erstes Ziel, um zugleich auch ein absolut reines Material zum Studium anderweitiger Rhodiumverbindungen zu gewinnen, die Darstellung des mich interessirenden neuen Salzes.

Mein freilich ziemlich beschränktes Material setzte sich zusammen aus allen Präparaten meiner früheren Arbeiten, Verbindungen, welche sämmtlich analysirt und rein waren, und zumeist aus dem am leichtesten rein zu erhaltenden Salz der Rhodiumbase, Rh₂Cl₆·10NH₃, bestanden, welches nach den neuesten Untersuchungen von Jörgensen²⁾ als Chlorpurpureorhodiumchlorid angesprochen werden muss; dazu kamen noch kleine Mengen von Metall erhalten bei der Analyse der Salze 1. und 2. Reihe Rh₂Cl₆·6NH₄Cl·3H₂O und Rh₂Cl₆·4NH₄Cl

¹⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. Dissertation, St. Petersburg 1882, p. 58 und 78.

²⁾ S. M. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen (Journal f. pract. Chemie II, Bd. 27, p. 433).

+ 2H₂O, sowie endlich ebenfalls aus früheren Arbeiten herrührende Reste von weniger rein aussehendem Salz der Rhodiumbase.

Ich habe seiner Zeit in der schon citirten kleinen Schrift ¹⁾ die Gewinnung von reinem Rhodium mit Hilfe jenes Salzes der Rhodiumbase beschrieben und für die Reinigung desselben beinahe genau denselben Weg angegeben (Fällung mit HCl), welchen neuordings Jörgensen ²⁾ in seiner grossen Arbeit über Rhodiumammoniakverbindungen empfohlen hat. Unter Benutzung der von Jörgensen gemachten Erfahrungen bezüglich der Reindarstellung wurden die zuletzt erwähnten weniger rein aussehenden Präparate der Rhodiumbase umkrystallisirt und nur die Fraktionen zum Aufschliessen verwandt, welche einen Metallgehalt von 35.1 bis 36.5 pCt. Rhodium statt des theoretischen von 35.27 pCt. zeigten, also bereits recht rein waren; zudem wurden die Fraktionen mit etwas höherem Metallgehalt wie 36—36.5 pCt. für sich getrennt verarbeitet. Doch werde ich weiter unten zeigen, dass trotz dieser Reinigung, späterer Aufschliessung des Metalls mit NaCl + Cl, Entfernung etwaiger hierbei sich zeigender geringer Beimengungen von Iridium und Ruthenium als schwerer lösliche Salmiakdoppelsalze, dennoch nach abermaliger Umwandlung des

¹⁾ S. M. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen (Journal f. pract. Chemie II, Bd. 27, p. 69).

²⁾ loc. cit. Bei dieser Gelegenheit muss ich eine falsche Angabe in meiner Schrift »Zur Chemie der Platinmetalle«, p. 72 berichtigen, auf welche Jörgensen (loc. cit. 457) mit Recht als unverständlich hingewiesen hat. Jene Angabe, das Salz der Rhodiumbase werde nicht durch kalte concentrirte Schwefelsäure zersetzt, entsprang aus einer zufälligen durch einen kleinen Unglücksfall herbeigeführte Beobachtung; ich hatte grössere, wengleich bräunlichgelb aussehende aus Ammoniak umkrystallisirte Krystalle des Salzes über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen; beim Herausnehmen fielen sie durch eine Unvorsichtigkeit in die Säure; ich war erstaunt die Krystalle gänzlich intakt zu sehen und konnte sie bis auf das letzte Körnchen daraus entfernen; ich hatte nicht bedacht, dass jene Schwefelsäure mit der Zeit durch Wasseranziehung ziemlich verdünnt sein musste, und bezöge sich jene Angabe nur auf eine solche verdünntere Säure, welche das besagte Salz, wie ich mich später überzeugte, wirklich in der Kälte nicht zersetzt. Concentrirte dagegen entwickelt in der That Ströme von Salzsäure aus demselben. Uebrigens enthalten auch die Angaben von Jörgensen eine Undeutlichkeit in Bezug auf das Verhalten des Salzes, Rh₂Cl₆ 10NH₃, zur Schwefelsäure, welches auf S. 457 seiner citirten Abhandlung ganz richtig geschildert ist; es heisst daselbst: beim Zusammenreiben mit kaltem Vitriol entwickelt es massenhaft Salzsäure; auf S. 445 und 446 ist aber die Rede von seiner Beständigkeit gegen Säuren und Oxydationsmitteln, wobei die Behauptung, dass das Salz in concentrirter Schwefelsäure und in kochendem Natron gelöst, aus beiden Lösungen unverändert abgeschieden werden kann, doch die Wahrscheinlichkeit einschliesst, als zersetze sich das Salz nicht durch jene Säure.

so gereinigten Rhodiumsalzes in das Salz der Base, selbst nach deren Reindarstellung neuerdings und Wiederaufschliessung des daraus erhaltenen Metalls, immer noch eine geringe Menge eines anderen Metalles festhaftet, welches schliesslich nach vollständigem Ausrystallisiren alles Rhodiumsalzes in Form der gleich zu beschreibenden sechseckigen Tafeln in der rein gelb gefärbten Mutterlauge nachbleibt¹⁾.

¹⁾ In den gelben salzsauren Mutterlängen, aus denen sich das hell strohgelbe Salz der Rhodiumbase nach Vorschrift Jörgensen's nach Filtriren der heissen wässrigen Lösung in $\frac{2}{3}$ verdünnter Salzsäure ausgeschieden hat, hoffte ich das Metall zu gewinnen, welches in dem schon in meinen früheren Versuchen vergebens gesuchten fremden, gelben Körper enthalten ist, welcher die Reinigung des Rhodiumpräparates erschwerte (vgl. Zur Chem. d. Platinmetalle, S. 69 und 70). Jene gelben sauren Lösungen, aus denen kein Salz der Rhodiumbase mehr erhalten werden konnte, wurden heiss anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; unter fortwährendem Schäumen und Perlen bildete sich erst nach langer Zeit nur eine dünne schwarze Haut nebst einem höchst geringen Niederschlag; die Farbe der Lösung blieb gelb. Das Perlen von Gasbläschen hörte bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht auf und wurde beim Umrühren der heissen Flüssigkeit stärker. Um die vorhandenen Metalle in einer unlöslichen Form zu erhalten, setzte ich Ammoniak zu, wodurch erst kein Niederschlag entstand, erst auf Zusatz von gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erfolgte in der noch warmen Flüssigkeit ein dunkelbrauner Niederschlag; beim Erwärmen begann abermals starkes Schäumen; die erkaltete Flüssigkeit war über dem geringen schwarzbraunen Niederschlage intensiv rothgelb gefärbt; NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gaben darin keine Fällung mehr, wahrscheinlich hatte sich ein Theil des gebildeten Niederschlages im Ueberschuss von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst, oder ist überhaupt die Fällung eine unvollständige, denn nach längerem Stehen setzte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des Glases eine gelbrothe bis braunrothe krustenförmige Schicht ab, welche mitsammt dem Niederschlage abfiltrirt und darauf durch Rösten an der Luft und Glühen im Wasserstoffstrom zu einem grauschwarzen metallischen, im zerriebenen Zustande fast schwarzen Pulver reducirt wurde. Das weingelbe Filtrat gab nach Uebersättigung mit Salzsäure beim Erwärmen einen sich zusammenballenden geringen Niederschlag von orangebrauner bis ziegelrother Farbe. Auch dieser wurde wie der vorige zu Metall, jedoch von hellem grauem Aussehen reducirt. Nach Aufschliessen beider Proben mit NaCl im Chlorstrom und Verwandeln der NaCl -Salze bei Gegenwart von Königswasser in die NH_4Cl -Salze, erwiesen sich beide Produkte als Gemenge von Rh-, Ru- und Ir-Salzen, an denen namentlich ersteres aus dem Niederschlage durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erhaltene Metall am reichsten an Ru und wahrscheinlich auch Ir war.

Wie ich mich in der Folge bei weiteren Darstellungen von Rhodiumsalz der Base aus neuerdings gewonnenen Platinrückständen überzeugt habe, erschwert die Gegenwart einer grösseren Menge jener intensiv gelben Krystalle, welche sich anfangs zusammen mit dem noch rohen Salz der Rhodiumbase ausscheiden, die Reindarstellung und die Ausbeute alles Rhodiumsalzes ganz ungemein: ich

Ich habe auf diese Weise ungefähr 1.5--2 g reines Metall in Händen gehabt; da aber jede nach den zahlreichen Versuchen und Analysen resultirende Rhodiumportion stets quantitativ wiedergewonnen wurde, so erschien der Mangel an Material weniger fühlbar.

Das reducirte Rhodiumpulver wurde wie gewöhnlich mit NaCl gemengt und im feuchtem Chlorstrom in Rothgluth aufgeschlossen. Ich muss hier einer Eigenthümlichkeit des Rhodiummetalles erwähnen, welche ich mehr als ein Mal beobachtet habe, ohne aber im Stande zu sein, mir dieselbe zu erklären; denn es scheint, dass sich dieses Metall viel leichter durch NaCl + Cl aufschliessen lässt, wenn es in weniger reinem Zustande, etwa mit Iridium oder Ruthenium gemengt, wie es in den reicheren Platinrückständen enthalten, als wenn es beinahe ganz rein ist. Mengt man das feingepulverte Metall selbst mit der dreifachen Quantität NaCl, so schliesst sich nur ein verhältnissmässig geringer Theil auf, und nach Behandeln der Masse mit Wasser bleiben ausser dem unaufgeschlossenen, grauschwarzen Metallpulver noch zum Theil auf der Lösung schwimmende, von derselben scheinbar nicht benetzbare, rothe Körnchen und Pünktchen, welche sich auch durch Erwärmen nicht in Wasser und Salzsäure lösen. Wahrscheinlich bilden Letztere das schon von Claus¹⁾ beschriebene, unlösliche, indifferente Rhodiumsesquichlorid. Das unaufgeschlossene Metallpulver geht beim Filtriren, besonders beim beginnenden Auswaschen, theilweise durch's Filter; man verhindert dies, indem man vorher die das feine, flottirende Pulver enthaltende Flüssigkeit zur Trockne verdampft und dann filtrirt, oder indem man statt mit Wasser mit Salzsäure auswäscht. Behandelt man in gleichen Operationen den unaufgeschlossenen Rest weiter mit NaCl und Chlor in der Hitze, so beobachtet man, dass sich immer weniger aufschliesst; die Lösungen der geglühten Massen sind wohl roth oder schwach roth gefärbt, der Rückstand scheint aber an Volumen der gleiche geblieben, ja oft noch voluminöser geworden zu sein als vor der Aufschliessung und nach dem Filtriren, Auswaschen und Verbrennen sammt Filter heller grau auszusehen. Selbst nach dessen Reduktion im Wasserstoffstrom erhält man durch erneutes Glühen mit NaCl in Chlor kaum nennbare Mengen aufgeschlossenen Produktes. Lässt man aber ein solches Metallpulver längere Zeit an der Luft liegen und reducirt nochmals in

glaube ziemlich sicher zu sein, dass sich jener Körper, wenn es mir voraussichtlich bei dieser Gelegenheit gelingt ihn rein zu gewinnen, als das entsprechende Salz der Rutheniumbase ausweisen wird, welches Metall in den gefällten Platinrückständen, wie ich schon früher bemerkt, in gar nicht so geringen Mengen vorhanden ist, als man bisher angenommen.

¹⁾ Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, pag. 64.

Wasserstoff, so geht das Aufschliessen wie früher wieder leichter von Statten.

Aus den erhaltenen rothen Lösungen, welche sich durch Oxydiren mit Königswasser nicht in der Farbe verändern, lässt sich durch Krystallisiren das Natriumdoppelsalz des Rh_2Cl_6 , wie es scheint, sehr schwierig erhalten, mir ist es wenigstens nicht gelungen, deutliche, gut ausgebildete Krystalle daraus zu gewinnen. Da auch bei der darauf folgenden Umsetzung desselben mit NH_4Cl zur Bildung des entsprechenden NH_4Cl -Salzes und dessen Reinigung durch Ankrystallisirenlassen die überschüssige Menge von $NaCl$ ausserordentlich störend wirkt, so habe ich letzteres durch eine sehr einfache Operation entfernt; man versetzt nämlich die concentrirten, abgekühlten Lösungen aller Aufschliessungen mit rauchender Salzsäure; sogleich scheidet sich das $NaCl$ sehr vollständig aus, man saugt es ab und wäscht mit gewöhnlicher Salzsäure nach; das schwach rosaroth $NaCl$ wird vortheilhaft zum weiteren Aufschliessen von Rhodium benutzt. Die auf solche Weise vom $NaCl$ befreiten, mit Königswasser oxydirten Lösungen werden nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure und Concentriren mit NH_4Cl -Lösung versetzt, eine Zeit lang erwärmt und zur Krystallisation hingestellt. Im Falle einer kleinen Beimengung von Iridium oder Ruthenium scheiden sich deren Doppelsalze als ein feiner, röthlichschwarzer, krystallinischer Niederschlag aus, wie z. B. bei der Verarbeitung oben bezeichneter Fraktionen von Metall aus dem Chlorid der Rhodiumbase, welche einen, den theoretischen etwas überschreitenden Gehalt an Metall ergaben. Es lassen sich also nach dieser Methode noch ziemlich kleine Beimengungen von Iridium und Ruthenium in sonst recht reinem Rhodium nachweisen, doch muss für diesen Zweck die Lösung durchaus vorher mit Königswasser oxydirt gewesen sein oder es im Ueberschusse enthalten, wie dies denn auch die Bedingung der Bildung des neuen, in sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Rhodiumsalzes ist. Denn wie ich in der Folge gefunden, ist die Bildung der nun zur Ausscheidung kommenden Rhodiumdoppelsalze lediglich von der Beschaffenheit der Lösung abhängig. Enthält die Lösung nämlich gar kein oder nur sehr wenig Königswasser, so krystallisirt meist nur das Salz der ersten Reihe, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, in schönen, langen, vierflächigen Säulchen von tief rubinrother Farbe, oder aber, wenn die Lösung längere Zeit in diesem Zustande erwärmt oder abgedampft wird, das Salz der zweiten Reihe, $Rh_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O$, in krystallinischen Krusten von dunkelrothbrauner Farbe, welche unter dem Mikroskop oktaëderartige, von beiden Seiten ausgebildete, kurze Pyramiden darstellen. Ist aber die Lösung von vornherein stark königswasserhaltig und ein kleiner Ueberschuss von NH_4Cl zugegen, so scheiden sich im concentrirten Zusande schön glitzernde, rein himbeerrothe, flache Krystalle aus, die unter dem

Mikroskop basehen regelmässige, sechsseitige Platten bilden; bei langsamerer Verdunstung einer weniger concentrirten Lösung scheiden sich meist locker zu einer Kruste zusammenhängende, dicke und grössere, durchsichtige, tief himbeerrothe Krystalle von derselben Form aus.

Dass die Gegenwart eines Ueberschusses von Königswasser in der That die Hauptbedingung der alleinigen Bildung des neuen Salzes ist, zeigt ferner die leichte Umwandelbarkeit der Krystalle erster und zweiter Reihe in jenes durch Königswasser; es genügt im Falle der Ausscheidung der rubinrothen Säulchen des Salzes erster Reihe ein kurzes Erwärmen ihrer Lösung mit Königswasser und darauf folgender Zusatz von genug Chlorammonium, um sogleich eine ganz homogene Krystallisation von sechseckigen Tafeln und Blättchen zu erhalten; die Umwandlung des Salzes zweiter Reihe¹⁾ scheint dagegen ein anhaltenderes Erwärmen mit Königswasser zu erfordern. In beiden Fällen merkt man auch bei einiger Uebung den Uebergang der Farbennüance aus rubinroth, beziehungsweise braunroth, in rein himbeer- oder violettroth, welcher die Umwandlung beider Salze in die neue Verbindung begleitet.

Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Salz wird so vollständig wie möglich abgegossen, die Krystalle mit Alkohol abgespült oder auf dem Filter gewaschen und auf Fliespapier getrocknet. Die alkoholischen Waschwässer werden für sich getrennt zur Trockne gedampft und der wieder mit Königswasser erwärmte Abdampfrückstand zur Mutterlauge der ersten Krystallisation gefügt. Das weitere Concentriren der Mutterlauge muss der Zersetzung von NH_4Cl wegen allmählich geschehen, widrigenfalls durch Spritzen Verluste entstehen würden; ist dabei stets für einen Ueberschuss von Königswasser und genügend Salmiak gesorgt, so gelingt es auf diese Weise in den folgenden Krystallisationen alles Rhodium beinahe quantitativ in der Form

¹⁾ Eine solche Ausscheidung des Salzes zweiter Reihe in krystallinischen Krusten oder pulverförmiger Gestalt kann leicht zur Verwechslung mit einem Gemenge von Iridium- und Rutheniumsalmiak führen. Ein solcher Fall trat ein Mal ein, bevor ich noch das Verhalten jener bekannten Salze und ihre Umwandlung in das neue festgestellt hatte. Das dunkelrothbraune, mit Alkohol abgewaschene und lufttrockne Salz verlor beim Erwärmen auf 110°C . kein Krystallwasser; die Zahlenresultate der Analyse bewiesen die Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

0.5047 g Substanz gaben 0.1599 g Rhodium und 1.0690 g Chlorsilber oder 0.2644 g Chlor.

	Gefunden	Berechnet
Rh	31.48	31.08 pCt.
Cl	52.38	52.78 »

Das reducirte Metall zeigte gar keine Absorption gegenüber Wasserstoffgas.

von sechseckigen Tafeln zu gewinnen, wobei sich die Krystalle häufig noch schöner und einzeln ausgebildet zeigen, als die der ersten Fraktion.

Die Krystalle des neuen Salzes können bis 130° C. getrocknet werden, ohne an Krystallwasser zu verlieren oder undurchsichtig zu werden; in dieser Form zeigt das sonst in Wasser sehr leicht lösliche Salz scheinbar schwierigere Löslichkeit, was aber nur eine Folge geringerer Benetzbarkeit zu sein scheint.

Oft bildet es in Folge schichtenweisen Uebereinanderliegens der dünnen sechseckigen lamellaren Krystalle schillernde schwach fluorescierende scheinbar opak aussehende Conglomerate; doch überzeugt ein Blick durch eine Loupe, dass sie klar und durchsichtig sind. Am geeignetsten lässt sich das Aussehen dieses Körpers mit dem sublimierten Chromchlorid vergleichen, mit dem es in der Farbe wohl die grösste Aehnlichkeit hat.

Die ersten Metalle und Chlorbestimmungen des bei 130° C. bis zu konstantem Gewicht getrockneten Salzes liessen auf ein solches von etwas grösserem NH_4Cl - und H_2O -gehalt schliessen, als die bekannten Salze 1. und 2. Reihe von Claus enthalten; denn das Salz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Rh	23.47	23.27 pCt.
Cl	48.08	48.07 »
NH_4	12.17	— »

doch gaben wiederholte Ammoniakbestimmungen für NH_4 stets bedeutend mehr, nämlich 15.90 und 15.70 pCt., so dass, wie auch weiter unten anzuführende neue Analysen lehrten, der Verbindung die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{8NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Für diese Zusammensetzung berechnen sich:

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
Rh 23.07	23.27	—	— pCt.
Cl 47.08	48.07	—	— »
NH_4 15.91	—	15.90	15.70 »

denn:

- I. 0.4851 g Substanz gaben 0.1129 g Rhodium und 0.9429 g AgCl = 0.2332 Cl.
- II. 0.5431 g Substanz gaben nach Glühen des Platinsalmiaks 0.4730 g Pt entsprechend 0.0864 g NH_4 .
- III. 0.4610 g desselben Salzes gaben 0.3967 g Pt entsprechend 0.0725 g NH_4 .

Da dieses Resultat um so un erwarteter erschien, als gerade die Bedingung der Bildung des Salzes aus stark königswasserhaltiger

Lösung eher eine an Chlor reichere Verbindung des Rhodiums aber keine ärmere voraussehen liess, so habe ich, obgleich an der Reinheit des analysirten Präparates nicht zu zweifeln war, nochmals sämtliche gereinigten Krystallisationen und alle Mutterlaugen des Salzes wieder in Wasser gelöst und durch Behandeln mit Ammoniak in das Salz der Rhodiumbase übergeführt und dieses nach oben beschriebener Weise gereinigt, so dass die grössere Menge davon nach der Analyse einen beinahe genau theoretischen Metallgehalt besass; (statt 35.27 pCt. wurden 35.20 pCt. Rhodium gefunden); solche Fraktionen aber von etwas gelblicher gefärbtem Salze, welche 36.60 pCt. Metall enthielten, wurden wieder getrennt für sich aufgeschlossen. Da sich, wie oben gezeigt, diese geringen Beimengungen von Ir oder Ru bei der späteren Umwandlung des mit $\text{NaCl} + \text{Cl}$ aufgeschlossenen Produkts in die NH_4Cl -Salze sehr vollständig trennen lassen, so erwiesen sich die durch Krystallisiren gewonnenen sechsseitigen Tafeln als ebenso rein, wie die aus direkt reinem Rhodium dargestellten. Endlich wurden sämtliche auf diese Weise neuerdings rein und homogen gewonnenen Krystallfraktionen zusammen aus Königswasser und nach Zusatz von genügend NH_4Cl nochmals umkrystallisirt und ein dem äusseren Ansehen nach dem zuerst analysirten ganz gleiches, wenn gleich etwas reineres Salz erhalten.

Die Analyse geschah in genau derselben früher¹⁾ von mir für alle ähnlichen Verbindungen des Palladiums und Rhodiums ausgeführten Methode durch Glühen der gewogenen Menge im Doppelkugelrohr, welches mit zwei wenig Wasser enthaltenden Kolben verbunden war — im Wasserstoffgas und zuletzt im Kohlensäurestrom, nur mit dem Unterschiede, dass behufs der Ammoniakbestimmung die in den Kolben enthaltene saure Salmiaklösung mit einem kaum merklichen Ueberschuss von chemisch reinem Aetznatron, darauf sofort mit soviel reiner Salpetersäure versetzt wurde, dass sie eben schwach saure Reaktion zeigte. Nach gehöriger Concentration kam diese Flüssigkeit in eine kleine Glasretorte mit erst aufwärts gerichtetem in der Hälfte aber abwärts gebogenem Halse, welcher mit einem Kühler, damit luftdicht verbundenem kleinen Kölbchen und durch letzteres mit einem mit reiner Salzsäure gefüllten Kugelabsorptionsapparat verbunden war. Zum Inhalt der Retorte wurde durch einen Wetter'schen Sicherheitstriichter chemisch reine aus Natrium bereitete Aetznatronlösung gegossen und destillirt unter zeitweisem Ersatz des abdestillirten Wassers, bis das Destillat im Kölbchen mindestens ein dem ursprünglichen Volum der Flüssigkeitsmischung in der Retorte gleich grosses war.

Aus dem Destillat und der mit ihm vermengten vorgelegten Salzsäure fällte ich das gewonnene Chlorammonium durch Platinchlorid

¹⁾ Diese Berichte XIV, 631.

und bestimmte unter den für diese Methode geltenden Cautelen das Platin durch vorsichtiges Glühen.

Die Ammoniakbestimmungen in dem zuerst erhaltenen und analysirten Präparate (s. o.) wurden durch direktes Kochen und Destilliren einer in die Retorte eingewogenen Quantität des Salzes mit Aetznatronlösung ausgeführt, und das Ammoniak ebenso absorbiert; doch ist die Operation in Folge des während des Kochens sich ausscheidenden schmutzig gelben Niederschlages von Rhodiumoxydhydrat und dadurch verursachten starken Stossens des Gemisches eine unangenehme; die Flüssigkeit über dem Niederschlage bleibt auch nach Beendigung der Operation intensiv gelb gefärbt; Salzsäure löst den Niederschlag klar auf und aus diesen Lösungen konnte ich entweder durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder besser durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Wärme alles Rhodium quantitativ wieder gewinnen.

Die Resultate aus den Analysen des nochmals rein dargestellten Salzes stimmen, wie folgende Zahlen zeigen, wiederum mit denen der ersten überein, und muss demzufolge der neuen Verbindung die Zusammensetzung nach der Formel:



I. 0.5417 g gaben 0.1268 g Metall und 1.0455 g Chlorsilber entsprechend 0.2585 g Chlor.

II. 0.4527 g gaben 0.1056 g Metall und 0.8655 g Chlorsilber entsprechend 0.2141 g Chlor und 0.4093 g Platin entsprechend 0.0747 g NH_4 .

Berechnet nach der Formel $\text{Rh}_2 \text{Cl}_4 8 \text{NH}_4 \text{Cl} + 7 \text{H}_2 \text{O}$	Gefunden	
	I.	II.
Rh 23.07	23.40	23.32 pCt.
Cl 47.08	47.72	47.29 »
NH_4 15.91	—	16.50 »

Alle Proben waren bei 130°C . bis zu constantem Gewicht getrocknet. Claus beschreibt¹⁾ das Ammoniumsalz der 2. Reihe



als in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirend; doch ist aus der grossen Differenz in der procentischen Zusammensetzung beider Salze ersichtlich, dass er unmöglich das hier beschriebene, wengleich ebenso aussehende Salz in Händen gehabt und analysirt hat.

Was die weiteren Eigenschaften dieses einem neuen Chlorid des Rhodiums angehörenden Salzes betrifft, so ist vor Allem dessen Zersetzung durch Wasser hervorzuheben. In Wasser gelöst, geht die anfangs rein himbeerrothe Farbe der Lösung beim Stehen und schneller

¹⁾ Claus, Beiträge u. s. w., S. 73.

beim Erhitzen in die mehr rubinrothe des Salzes der ersten Reihe und weiter in die mehr gelbrothe des Salzes der zweiten Reihe über. Dieser Uebergang lässt sich auf einem Objektgläschen unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen; verdunstet man die wässrige Lösung eines Krystalls allmählich, so entsteht entweder eine ziemlich homogene Krystallisation von Säulchen der ersten Reihe, oder meistens gleich ein Gemenge solcher mit den mehr gelbroth gefärbten kurzen oktaederähnlichen Pyramiden des Salzes zweiter Reihe, ohne eine Spur einer sechsseitigen Tafel. Bei weiterem Verdunsten des Tropfens erscheint auch ein weisslich-gelber Rand des durch Zersetzung frei gewordenen Salmiaks. Erwärmt man diesen Abdampfückstand auf demselben Gläschen kurze Zeit mit etwas Königswasser, concentrirt und setzt wenig Salmiak zu, so scheiden sich in der wieder rein himbeerroth gewordenen Flüssigkeit ganz homogene glitzernde sechsseitige Blättchen und Täfelchen aus, während die Mutterlauge von feinen Gasbläschen durchsetzt erscheint.

Noch schöner und deutlicher als an einem ganz trockenen Krystall beobachtet man die eigenthümliche Zersetzung des Salzes ganz allmählich an solchen gross ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche noch nicht von der Mutterlauge, in welcher gewöhnlich ein kleiner Ueberschuss von NH_4Cl und vielleicht auch Spuren von NaCl vorhanden, getrennt sind. Bringt man mehrere solche durchsichtige tief-himbeerrothe sechsseitige Tafeln mit anhängender Mutterlauge auf ein Objektgläschen und setzt ein Tröpfchen Wasser zu, (aber weniger als zur Lösung erforderlich ist, so beobachtet man sofort die beginnende interessante Umwandlung derselben; die klar durchsichtigen Tafeln werden alsbald trübe wie zerfressen, indem durch deren ganze Masse lauter Spaltungen und Flächen gehen, die vorher scharfen Kanten und Ecken hier und da wie gezahnt erscheinen und nach und nach, ohne dass der Krystall verschwindet und selbst unter Beibehaltung der ursprünglichen sechseckigen Form, zerfällt die Tafel zu einem Haufwerk schöner, vierseitiger, rubinrother Säulchen des Salzes der ersten Reihe. Häufig beobachtet man auch ein langsames Schwinden einer sechsseitigen Krystallplatte unter allmählichem deutlich zu verfolgendem Wachsen von rothen Säulchen an derselben Stelle.

Obgleich ich bis jetzt für den chemischen Process der Bildung und Umwandlung dieses Salzes noch keine Gleichung aufstellen kann, und auch namentlich die Zersetzungsprodukte durch Wasser noch nicht analytisch identificiren konnte, weil dazu der schwierigen Trennung des leicht löslichen Salzgemenges von Salmiak wegen eine viel grössere Quantität des kostbaren Materials nöthig ist, glaube ich dennoch wenigstens einen Theil der Zersetzungsprodukte als Salze der ersten respektive zweiten Reihe ansprechen zu dürfen, schon weil es unzweifelhaft nachgewiesen, dass das neue Salz aus jenen entsteht und

mir auch deren Aussehen und Krystallform ziemlich gut bekannt ist. In bin augenblicklich mit der Gewinnung von mehr Rhodium aus Platinrückständen beschäftigt und hoffe mit mehr reinem Material, als mir bisher zu Gebote gestanden hat, in Kurzem diese Lücke auszufüllen, sowie ausserdem diese und ähnliche Rhodiumverbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Ich habe oben bemerkt, dass trotz aller im Vorhergehenden beschriebenen wiederholten Reinigung der zur Darstellung des neuen Salzes verwandten Rhodiumpräparate nach der Abscheidung der letzten Antheile des bis zuletzt in hübschen sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Salzes, in der Mutterlauge dennoch eine freilich sehr geringe Menge eines fremden Körpers bleibt, welche derselben eine deutlich rein gelbe Farbe ertheilt. Diese Mutterlauge ist frei von Rhodium, da sie mit Königswasser erwärmt ihre Farbe nicht verändert, was bei Gegenwart von nur sehr wenig Rhodium in einen deutlich rosagelben oder röthlichen Ton geschähe. Es war mir aber vorläufig nicht möglich mit der so geringen Menge Genaueres über die Natur des fraglichen Körpers festzustellen, doch zeigten mir einige mit demselben angestellte Reaktionen im Vergleiche zu denselben mit einer Lösung der analysirten neuen Verbindung, dass jenes dem Rhodium so hartnäckig anhaftende Metall es wahrscheinlich sein muss, welches auf gewisse Reaktionen des Rhodiums so modificirend einwirkt, wie wir solche Beispiele gerade bei den Platinmetallen so häufig und in so prägnanter Weise finden.

Folgende wenige vergleichende Reaktionen mögen hier vorläufig Platz finden bis zur Feststellung und Bestätigung derselben mit mehr Material, namentlich in Bezug auf die fremde Beimengung.

Ammoniak, welches in der Lösung des NaCl- oder NH_4Cl -Salzes erster Reihe nach Claus einen gelben Niederschlag von Sesquioxydhydrat hervorbringen soll, giebt in der Lösung des beschriebenen Salzes selbst nach längerem Stehen weder in der Kälte noch beim Kochen in grösserer oder geringerer Menge angewandt eine Spur Trübung; dasselbe hatte ich auch früher an einigen Rhodiumpräparaten beim Umwandeln in das Salz der Base beobachtet, während andere wiederum einen reichlichen Niederschlag gaben, so dass ich schon damals das Entstehen eines solchen einer wahrscheinlichen Beimengung eines anderen Metalles zuschrieb, welches jene Reaktion so modificirt.

In der gelben Mutterlauge giebt NH_3 anfangs kaum eine Trübung, nach dem Kochen aber scheidet sich aus der entfärbten Lösung ein feiner, weisslich gelber, amorpher Niederschlag aus; möglicher Weise ist diese bisher im sogenannten reinen Rhodium überschene Beimengung die Ursache der von Claus beschriebenen Erscheinungen im Verhalten zu NH_3 gewesen.

H_2S in der Rhodiumsalzlösung: in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen schnell hellgelb, dann dunkelbraun und nach dem Kochen, wie es scheint, vollständige Ausscheidung als schwarzbrauner Niederschlag.

H_2S in der gelben Mutterlauge (resp. deren Lösung in H_2O): erst unverändert, beim Erwärmen gelblich rosa, Färbung allmählich dunkler bis hellbraun werdend aber klar; beim Kochen geringer röthlich brauner Niederschlag; Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bringt eine grünliche Färbung hervor.

KOH in der Rhodiumlösung: in der Kälte bald gelb werdend, aber klar, beim Kochen selbst nach längerem Stehen unverändert ohne Niederschlag. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dazu scheidet beim Erwärmen in der erst kaffeebraunen Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag aus; die Flüssigkeit bleibt bräunlich gelb.

In ganz geringer Menge bringt KOH auch in einer concentrirten Lösung des Rhodiumsalzes keinen rothen, krystallinischen Niederschlag hervor; beim Erhitzen entsteht eine amorphe, gelb röthliche Trübung, leicht im Ueberschuss von Kali löslich, auch beim Kochen klar und gelb bleibend.

KOH in der gelben Mutterlauge: ganz wie NH_3 wirkend; dazu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: entsteht eine grüngelbe, fast grasgrüne Färbung, die durch Kochen gelber wird und ein schmutzig amorpher Niederschlag.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg, im December 1883.

Laboratorium der kaiserlichen Ingenieur-Akademie.

596. H. Wichelhaus: Zur Geschichte der krystallisirten Base aus Methylviolett.

(Eingegangen am 28. December.)

Als ich vor einiger Zeit mittheilte, dass man aus Dimethylanilin mittelst Chloranil eine krystallisirte, bei 190° schmelzende Farbbase erhalten könne und dass diese Base auch in dem bekannten Methylviolett enthalten sei, erwähnte ich zugleich, dass die HHrn. O. Fischer und German meine erste Notiz über diesen Gegenstand zu deuten versucht hätten, ohne das Richtige zu treffen; ich bezeichnete dann die Grenze unserer Arbeitsgebiete in mir geläufiger Form.

Nach der neuesten Veröffentlichung der HHrn. O. Fischer und G. Körner¹⁾ bin ich leider genöthigt, mehr auf Deutlichkeit, als auf Höflichkeit des Ausdrucks Werth zu legen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2904.

Die Genannten sagen, bevor sie meine Arbeit erwähnen:

»Man kennt jetzt mit Sicherheit drei homologe Methylviolett, das Tetra-, Penta- und Hexamethylviolett«;

und weiter: »Die Farbbase des Hexaproduktes krystallisiert aus Aether in Krystallen, die bei 190° schmelzen«.

Dann erst folgt in Form einer Anmerkung: »Hr. Wichelhaus hat vor Kurzem denselben Körper erhalten«.

Da durch die Anmerkung die Entschuldigung der Literatur-Unkenntnis ausgeschlossen ist, so kann man den Text nur als einen Versuch bezeichnen, etwas in sein Arbeitsregister zu übertragen, was bereits in einem anderen steht.

Diesen Versuch muss ich kurz zurückweisen.

Nachdem die bei 190° schmelzende Farbbase von mir beschrieben war, konnten spätere Forscher zwar neue Darstellungsmethoden finden und dann ihrerseits sagen, dass sie »denselben Körper« dargestellt hätten; umgekehrt aber, im Zusammenhange mit meinem Namen, bekommt das Wörtchen »derselbe« eine Bedeutung, die ich um so weniger gelten lassen kann, als ich damit beschäftigt bin, das kleine Programm, welches in meinen vorläufigen Mittheilungen (diese Berichte XIV, 1952 und XVI, 2005) enthalten ist, so gut wie möglich auszuarbeiten.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die innere Reibung einiger Lösungen und die Reibungsconstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von K. F. Slotte (*Pogg. Ann. N. F. XX, 257*). Von chemischem Interesse ist der Schluss des Verfassers, dass die Lösungen einbasischer Säuren und ihrer Salze geringere Zähigkeit zeigen als die Lösungen mehrbasischer Säuren und ihrer (normalen) Salze bei gleicher Molekülzahl. Die Zähigkeit scheint mit der Basicität der Säuren zuzunehmen. Verglichen wurde nach eigenen und fremden Beobachtungen die Zähigkeit der Lösungen von Nitraten, Chloriden, Chromaten, Sulfaten, Carbonaten und Orthophosphaten bei verschiedenen Concentrationen.

Horstmann.

Ueber die Volumänderungen von Metallen und Legirungen beim Schmelzen von E. Wiedemann (*Pogg. Ann. N. F. XX, 229*). Verfasser hat die Volumänderung des Zinns beim Schmelzen direkt im Dilatometer untersucht. Das Metall, als Drehspähne oder als solide Stange, befand sich bei den Versuchen unter Oel. Es zeigte sich eine Ausdehnung von 1.9 pCt. Die entgegengesetzte Beobachtung von Nies und Winkelmann sucht Verfasser durch Convectionsströme zu erklären. Weitere Beobachtungen des Verfassers über die Ausdehnung und Abkühlungsgeschwindigkeit beim Schmelzen von Schnellloth und von verschiedenen Blei-Wismuth-Legirungen haben gleichfalls bemerkenswerte Resultate ergeben.

Horstmann.

Ueber die chemische Wechselwirkung der Elemente-Atome von F. Flawitzky (*Prot. i. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883 (1) 431*). Nach der Vorstellung des Verfassers sollen sich die Atome eines Elementes, dessen Moleküle sich im Dissociationszustande befinden, in ein und derselben Richtung und zwar in Kreisen bewegen, die unter sich und mit einer im Raume absolut bestimmt gedachten Fläche parallel sind. Die Kreisflächen der einzelnen Elemente sollen gegen einander geneigt sein und bestimmte Winkel bilden, die für je

zwei Elemente immer constant bleiben. Die Bewegungen der Atome analoger Elemente sollen in ein und derselben Richtung, diejenigen aber, die Elementen von entgegengesetzten chemischen Eigenschaften zukommen, in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen. Entgegengesetzte Bewegung besitzen z. B. die Atome der Alkalien und die der Halogene. Ausser der Grösse der Bewegung (das Produkt der Masse mit der Geschwindigkeit) sollen also auf die chemischen Wechselbeziehungen der Elemente zu einander noch zwei Faktoren ihren Einfluss ausüben, nämlich die Richtung der Bewegung und die Winkel zwischen den entsprechenden Bewegungsflächen. Nimmt man nun als einzige Ursache der chemischen Wechselwirkung die gegenseitige Aufhebung entgegengesetzter Geschwindigkeiten an, so kann man sich leicht von dem verschiedenartigen gegenseitigen Verhalten der Elemente zu einander eine Vorstellung bilden. Eine vollkommene Aufhebung entgegengesetzter Geschwindigkeiten ist in der That nur dann möglich, wenn die Flächen, in denen die Bewegungen verlaufen, parallel sind. Bilden diese Flächen aber einen Winkel, so ist zur Aufhebung der Geschwindigkeit eines Atomes die Summe der Geschwindigkeiten mehrerer anderer Atome erforderlich.

Jaweln.

Ueber die Wechselbeziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen von J. Kanonnikow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 434). Dass das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen gleich ist der Summe aus dem Lichtbrechungsvermögen der einzelnen dieselben zusammensetzenden Elemente und dass bei der Entstehung von ungesättigten Verbindungen die Molekularrefraktion um 2 Einheiten erhöht wird — diese beiden Gesetze, von denen bekanntlich ersteres zuerst von Landolt formulirt und letzteres von Brühl aufgefunden wurde, sind als das Resultat zahlreicher in dieser Richtung, aber nur an flüssigen organischen Verbindungen, ausgeführten Beobachtungen erhalten worden. Ueber das Lichtbrechungsvermögen fester organischer Verbindungen dagegen besitzen wir nur einige Angaben Gladstone's. Dieser Mangel ist nun durch die vorliegenden Untersuchungen Kanonnikow's beseitigt worden, aus denen zunächst hervorgeht, dass die von Gladstone ausgesprochene Voraussetzung von der Möglichkeit der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens fester Körper aus Beobachtungen, die an Lösungen der letzteren gemacht werden, ihre vollkommene Bestätigung findet und dass auch für das Brechungsvermögen fester Körper die von Landolt und Brühl für flüssige Verbindungen aufgefundenen Regelmässigkeiten ganz dieselbe Gültigkeit finden. Die Berechnung des specifischen Brechungsvermögens eines festen Körpers aus an dessen Lösungen angestellten Beobachtungen aber ergibt sich unter der Voraussetzung, dass das

Lösungsmittel auf den gelösten Körper nicht einwirkt und dass bei der Berechnung die von Biot gegebene Formel, nach welcher das Lichtbrechungsvermögen einer Lösung gleich der Summe der Brechungsvermögen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ist, zu Grunde gelegt wird. In dieser Formel $P \frac{N-1}{D} = p \frac{n-1}{d} + p_1 \frac{n_1-1}{d}$ bezeichnen $\frac{N-1}{D}$, $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n_1-1}{d}$ die spezifischen Brechungsvermögen der Lösung, des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels und p und p_1 die Gewichtsmengen der letzteren, $P = p + p_1$. Um den Gehalt der Lösungen in Procenten anzugeben, setzt Kanonnikow $P = 100$ und benutzt dann zu seinen Berechnungen der spezifischen Lichtbrechungs-

vermögen fester Körper die Gleichung: $\frac{n-1}{d} = \frac{100 \frac{N-1}{D} - (100-p) \frac{n_1-1}{d_1}}{p}$,

woraus also hervorgeht, dass zu diesem Zwecke immer folgende Grössen festzustellen sind: der Brechungsindex der Lösung, das spezifische Gewicht derselben, das spezifische Brechungsvermögen des Lösungsmittels und der Procentgehalt der Lösung. Seine Beobachtungen machte Kanonnikow mit Hilfe des Spectrogoniometers von R. Fuess, dessen Benutzung er allen sich mit dieser Frage Beschäftigenden angelegentlich empfiehlt. Als Lösungsmittel wandte er Wasser, Aethylalkohol, Benzol und in einigen Fällen auch Chloroform an, deren spezifisches Brechungsvermögen und Dichte natürlich von Zeit zu Zeit genau controllirt wurden. Die zunächst mit wässrigen Chloralhydrat- und Rohrzucker-Lösungen angestellten Beobachtungen ergaben das Resultat, dass auf das Lichtbrechungsvermögen des gelösten Stoffes die Concentration der Lösungen keinen merklichen Einfluss ausübt. Ohne jeden Einfluss erwies sich auch die Natur des Lösungsmittels, denn bei den Berechnungen des Brechungsvermögens aus Beobachtungen an in verschiedenen Flüssigkeiten gelösten Stoffen wurden immer dieselben Resultate erhalten, z. B. für Campher, Naphthalin u. a. in Benzol- und Alkohol-Lösungen. Durch direkte Versuche wurde weiterhin bewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen eines festen Körpers, an dem die Beobachtungen im flüssigen Zustande angestellt werden, dasselbe bleibt, das sich auch aus einer Lösung dieses Körpers berechnen lässt. Dieselben Zahlen ergaben z. B. flüssiges Phoron und flüssiger Zimmtalkohol einerseits und andererseits die Lösungen derselben in Aethylalkohol. Aus Beobachtungen an wässrigen Lösungen von Kochsalz und Rohrzucker z. B. berechnete Kanonnikow für jede dieser beiden Verbindungen dasselbe Brechungsvermögen, das auch schon früher durch Untersuchungen von Krystallen derselben aufgefunden worden war. Veränderungen des physikalischen Zustandes eines Körpers ziehen also überhaupt keine Veränderungen

in dem Lichtbrechungsvermögen desselben nach sich. Die allgemeine Gültigkeit seiner Schlussfolgerungen bewies Kanonnikow durch zahlreiche einzelne Beobachtungen, die er an den verschiedenartigsten organischen Verbindungen ausgeführt hat. Er theilt dieselben in folgende 4 Gruppen: I. gesättigte und II. ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, III. aromatische Stoffe und IV. zu den Terpenen und Campherarten gehörende Verbindungen.

Die Beobachtungen an den Verbindungen der I. Gruppe ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	$P \frac{n_D - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_α	R_A
Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$	48.96	47.87	48.9	47.6
Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	119.68	116.46	119.4	116.5
Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{HO})_4$	44.39	43.7	44.2	43.2
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.61	36.69	37.0	35.9
Diglycolsäure, $\text{O} : (\text{CH}_2\text{COHO})_2$	42.8	41.8	43.0	41.7
Acetamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2$	24.97	24.30	25.6	24.8
Chlorwasserstoffäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	35.90	35.04	35.95	34.32
Dimethylsulfon, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}\text{O}_2$	32.36	31.59	—	—
Diäthylsulfon, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}\text{O}_2$	47.53	46.48	—	—

Nach diesen Daten zu urtheilen ist also das Chloralhydrat ein Glycol und kein Hydrat $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, denn im letzteren Falle würde $R_\alpha = 48.88$ sein. Bei der Oxalsäure ist es einerlei, ob man in der Lösung die Existenz des Hydrates $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder die der wasserfreien Säure annimmt, woraus sich folgern lässt, dass das Krystallisationswasser keinen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen des Stoffes, mit dem es sich vereinigt, ausübt.

II. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

	$P \frac{n_D - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_z	R_A	Differenz	
Crotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	38.84	35.60	34.0	33.18	2.84	2.42
Diallyloxalsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	69.7	67.5	64.6	63.4	5.1	4.43
Maleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	39.65	38.50	37.6	36.6	2.05	1.90
Fumarsaures Natrium, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$	46.83	45.47	44.78	43.44	2.05	2.03
Citrakonsäureanhydrid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$	42.45	40.88	39.8	38.75	2.65	2.13
Citrakonsäure, } $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ {	47.98	46.42	45.2	44.04	2.78	2.38
Mesakonsäure, } $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ {	47.69	46.66	45.2	44.04	2.78	2.63
Itakonsäure, } $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ {	45.65	44.48	45.2	44.04	0.45	0.44

	$P^{\frac{n_D-1}{d}}$	$P^{\frac{A-1}{d}}$	R_z	R_A	Differenz	
Itakonsäureäthylester, $C_9H_{14}O_3$	76.4	73.67	75.6	73.80	0.8	0.13
Quercit, $C_6H_7(OH)_5$	59.65	58.9	59.6	58.2	—	—
Chininsäure, $C_7H_{12}O_6$	67.85	66.50	68.0	66.34	0.15	0.16
Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$	41.44	40.45	39.2	38.17	2.22	2.48
Furfurol, $C_5H_4O_2$	42.81	39.83	36.4	35.4	6.41	4.43
Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$	49.6	47.76	46.4	45.35	3.2	2.4
Phoron, $C_9H_{14}O$ {	gel. i. Benzol	77.05	66.6	65.1	10.23	7.7
	geschmolzen	76.83				

Die Betrachtung der in den beiden letzten Columnen zusammengestellten Differenzen dieser Tabelle ergibt, dass in acht von den angeführten Verbindungen die Existenz von je einer Doppelbindung angenommen werden muss. In der Diallyloxalsäure dagegen müssen zwei Doppelbindungen vorhanden sein. Bemerkenswerth ist, dass sowohl in der Itakonsäure, als auch in ihrem Ester keine Doppelbindungen angenommen werden können, während die isomeren Citra- und Mesakonsäuren je eine Doppelbindung besitzen. Infolge dieses Verhaltens schreibt Kanonnikow der Itakonsäure folgende Strukturformel zu:

CH_2

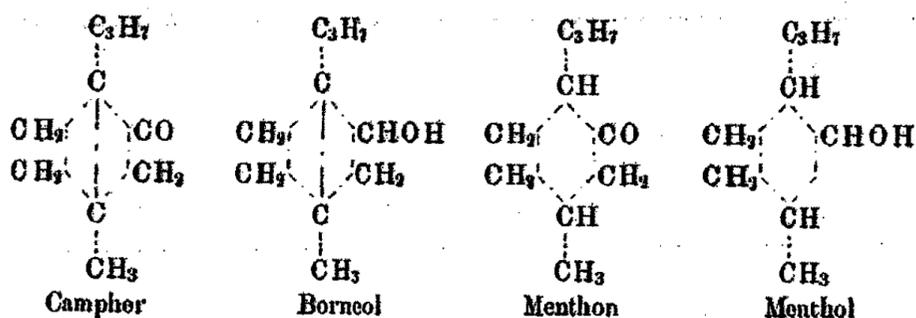
$CO_2H \cdot CH \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CO_2H$, deren Wahrscheinlichkeit, seiner Ansicht nach, auch durch das verschiedene Verhalten dieser drei isomeren Säuren bei der Elektrolyse ihrer Kaliumsalze bestätigt wird (*Journ. pr. Chem.* (2) 6, 265; 7, 142). Der Mesakonsäure kommt dann die

Formel $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} COOH \\ CHCOOH \end{array}$ und der Citrakonsäure $CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$

zu. Den Quercit betrachtet Kanonnikow als das Produkt eines hydrogenisirten, unbekanntes, 5 werthigen Phenols. In der Chininsäure ist keine Doppelbindung vorhanden. Das optische Verhalten der Pyroschleimsäure, des Furfurols und Mesityloxyds bestätigt die gewöhnlich für diese Verbindungen angenommenen Formeln, während das des Phorons zur Formel $(CH_3)_2C : CH \cdot (CH_3)C : C : C(OH) \cdot CH_3$ führt.

III. Gruppe der Terpene und Campher. Eine Doppelbindung ist in der Camphersäure und im Monobromcampher vorhanden; keine Doppelbindungen besitzen dagegen von den zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen: der gewöhnliche Campher, Aethylcampher, Menthol, Borneol, Terpinhydrat, das feste Terpenchlorhydrat, Tetrahydroterpen und das Naphten $C_{10}H_{20}$ (*diese Berichte* XVI, 1873). Die Bestimmung der Molekularrefraktion dieser Verbindungen und die Vergleichung ihres specifischen Lichtbrechungsvermögens mit dem-

ähnlicher Verbindungen, aber von bekannter Struktur veranlassen Kanonnikow z. B. für vier derselben folgende Formeln anzunehmen:



IV. Aromatische Verbindungen.

	$P \frac{n_d - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_α	R_A	Differenz			
Benzoësäure	57.9	54.7	49.0	47.7	8.9	(3.2.7)	7.0	(3.2.3)
Cuminsäure	80.14	76.16	71.8	70.0	8.34	(3.2.78)	6.16	(3.2.05)
Pikrinsäure	85.0	79.0	74.35	71.53	—	—	—	—
Zimmtalkohol	72.5	69.43	72.35	68.95	11.55	(4.2.88)	9.60	(4.2.4)
Cholesterin	199.95	—	190.0	—	9.95	(4.2.69)	—	—
Naphtalin	78.02	74.44	60.4	58.9	17.62	(5.3.52)	15.54	(5.3.08)
Bromnaphtalin	90.06	84.64	74.4	72.38	15.66	(5.3.13)	12.26	(5.2.45)
Pikrinsäurenaphtalin	156.4	—	130.4	—	26.0	(8.3.2)	—	—
Nitronaphtalin	88.87	81.67	71.65	69.56	17.22	(5.3.4)	12.11	(5.2.4)
α -Naphtol	81.9	76.76	63.2	61.63	18.70	(5.3.07)	15.13	(5.3.02)
β -Naphtol	81.55	76.19	63.2	61.63	18.35	(5.3.6)	14.56	(5.2.91)
Dichlornaphtalin	94.2	87.60	77.4	75.4	16.80	(5.3.36)	12.2	(5.2.44)
Tetrachlornaphtalin	109.13	105.7	99.6	97.04	9.56	(3.3.17)	8.66	(3.2.8)

Aus den in der mit »Differenz« überschriebenen Columne in Klammern angeführten Faktoren ist zu ersehen, in welchen von den der Beobachtung unterworfenen Verbindungen zwei-, drei-, vier- oder fünffache Doppelbindungen angenommen werden müssen. In der Pikrinsäurenaphtalinverbindung müssen sogar 8 Doppelbindungen vorhanden sein, ein Umstand, der als Bestätigung der Annahme angesehen werden kann, dass hier eine sogenannte Molekularverbindung vorliegt, bei deren Entstehung in der Struktur der Componenten keine Veränderungen vor sich gegangen sind.

Jaweln.

Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1] 479). Die vorliegenden Versuche erscheinen wieder als eine Bestätigung der vom Verfasser schon aus seinen früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XV, 2044) gezogenen Schlussfolgerungen: 1) dass auf Grundlage der thermochemischen Aequivalente nur die Richtung, in welcher die

vorherrschende Reaktion verlaufen wird, im Voraus bestimmt werden kann, dass aber nicht, wie Berthelot meinte, auch vorausszusehen sei, nach solcher Seite hin die Reaktion ausschliesslich verlaufen oder ob dieselbe vielleicht gar nicht stattfinden werde. 2) Dass die bei der Wechselwirkung zweier Körper, in Gegenwart anderer reaktionsfähiger Verbindungen entstehende Wärmemenge nicht der ganzen Affinitätsarbeit dieser beiden Körper äquivalent ist und 3) dass die thermochemischen Äquivalente den Reaktionsgeschwindigkeiten in den ersten Momenten proportional sind. Versuche mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlor- oder Bromsilber, das mit der Lösung einer äquivalenten Menge des Haloïdmetalles während einer bestimmten Anzahl von Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde, ergaben die in folgender Tabelle auf Seite 3053 zusammengestellten Resultate.

Die Concentration der Lösungen war in allen Fällen ein und dieselbe; die einem Gramm salpetersauren Silbers äquivalente Menge des Haloïdmetalles wurde gewöhnlich in ungefähr 30 ccm Wasser gelöst. Die Zahlen bezeichnen die nach Verlauf der angegebenen Stunden entstandenen Mengen von Brom- oder Jodsilber in Procenten. R. bedeutet Li, Na u. s. w.

Wenn man die Anfangsgeschwindigkeiten des Austausches, welche durch die Menge des in den ersten 2—3 Stunden entstandenen Brom- oder Jodsilbers ausgedrückt werden, mit den nach dem Mendelejew'schen Systeme geordneten Atomgewichtszahlen der angeführten Elemente zusammenstellt, so ist leicht zu ersehen: 1) dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallsalze der 1. Gruppe grösser ist, als die der zur 2. Gruppe gehörenden Metalle; 2) dass bei den Metallen der paaren Reihen der 2. Gruppe die Geschwindigkeitsgrössen des gegenseitigen Austausches desto grösser sind, je höher das Atomgewicht des reagirenden Metalles ist; für die unpaaren Reihen dagegen ist dieselbe desto geringer, je grösser das Atomgewicht.

In der folgenden Versuchsreihe war das gefällte Chlorsilber erst nach Verlauf von 2 Tagen mit der Lösung einer äquivalenten Menge des Brommetalls mehrere Minuten lang zusammengeschüttelt und dann noch ungefähr eine halbe Stunde stehen gelassen worden:

	Li	Na	K	Ca	Paare Reihe	
					Sr	Ba
Menge des entstandenen AgBr	95.05	95.34	93.44	94.36	94.83	95.07; 95.27
					Unpaare Reihe	
				Mg	Zn	Cd
Menge des entstandenen AgBr				95.21	93.74	84.79.

	Zeitdauer in Stunden:															Tage:						
	2	3	3 1/2	4	5	6	18	21	22	24	25	41 1/2	42	48	72	96	120	125	22	34	47	
Li...	80.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na...	83.6	90.7	—	—	—	—	—	—	91.7	—	—	—	—	—	—	95.5	—	—	—	—	—	—
K...	79.8	87.4	—	—	—	—	—	—	88.2	—	—	—	—	—	91.6	—	94.2	95.4	—	—	—	95.6
Mg...	—	—	83.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca...	—	—	{ 72.8	—	—	—	—	85.5	—	86.6	88.3	90.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr...	—	—	{ 72.2	74.2	75.5	—	—	—	87.3	93.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94.1
Ba...	—	—	76.6	—	—	80.0	—	—	—	{ 94.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn...	—	74.2	—	—	—	—	—	—	—	{ 94.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd...	—	—	68.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na...	—	—	—	—	—	—	—	—	95.3	—	—	—	95.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
AgCl + R.J.	91.9	—	92.3	—	—	—	96.4	—	—	—	—	—	—	97.2	—	—	—	—	—	—	—	99.1
AgBr + R.J.	84.8	—	88.4	—	—	—	—	—	—	{ 95.2	—	—	—	—	98.1	—	—	—	—	—	—	—
										{ 95.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

System AgCl + R.Br. Procente des entstandenen AgBr.

Bei der letzten Versuchsreihe wurden endlich äquivalente Mengen von Silbernitrat, des Chlorids und des Bromids stark zusammengeschüttelt und dann eine Zeit lang in Ruhe gelassen.

Schüttel- dauer	Ruhe- zeit		
5 Min.	11 Min.	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaBr} = 96.5$	pCt.
5 »	11 »	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.1$	»
5 »	32 »	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.56$	»
10 »	5 $\frac{1}{2}$ Std.	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.9$	»
5 »	54 Min.	$2\text{AgNO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2 = 96.58$	»
5 »	43 »	$2\text{AgNO}_3 + \text{SrCl}_2 + \text{SrBr}_2 = 95.43$	»
5 »	41 »	$2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2 = 96.35$	»
10 »	6 $\frac{1}{2}$ Std.	$2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2 = 96.0$	»

} entstan-
denen
Silber-
bromids.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, ist es also ganz einerlei, ob ein System von schon gebildetem Chlorsilber mit der Bromidlösung oder von Silbernitrat mit dem Chlor- und Brommetalle angewandt wird, in allen Fällen findet immer eine Vertheilung des Silbers zwischen beiden Halogenen statt. Zu bemerken ist noch der immense Einfluss des mechanischen Zusammenschüttelns auf die Anfangsgeschwindigkeit ein und derselben Reaktion; beim ruhigen Stehen des Gemisches wird z. B. kaum nach Verlauf von mehreren Tagen die Reaktionsgrenze erreicht, die durch Schütteln schon nach wenigen Minuten eintritt.

Als Erwiderung auf die Erklärung Berthelots (*diese Berichte XV*, 1975) nach welcher die Reaktion zwischen $\text{AgCl} + \text{KBr}$ in Folge der Entstehung von Doppelsalzen nicht zu Ende geht, bemerkt Potilitzin, dass dieselbe noch nicht bewiesen ist, und dass wenn zur Erklärung des Zuendegehens dieser Reaktion bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumbromid ein Dissociationszustand der Doppelsalze, der auf den weiteren Verlauf der Reaktion keinen Einfluss ausübt, angenommen wird, man auch zugeben muss, dass dasselbe stattfindet, wenn äquivalente Mengen der Salze des Silbers und Kaliums auf einander einwirken, und dass die Reaktion folglich auch in diesem Falle zu Ende gehen muss. In Uebereinstimmung mit Potilitzin sagt übrigens Berthelot selbst (*Compt. rend. 94*, 820), dass die vorherrschende (prépondérante) Reaktion dennoch diejenige ist, bei welcher am meisten Wärme frei wird.

Jawein.

Ueber den Gefrierpunkt alkalischer Lösungen von F. W. Raoult (*Compt. rend. 97*, 941). Verfasser hat die Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser, in welchem Basen gelöst sind, bestimmt. In folgender Tabelle ist das Sinken des Gefrierpunkts angegeben sowohl für die Lösung von 1 g der Base in 100 g Wasser (A), als auch für die eines Moleküls der Base (M. A):

	A	M. A		A	M. A
Ba(OH) ₂	0.290°	49.7	NH ₃	1.117°	16.9
Sr(OH) ₂	0.396°	48.2	NH ₂ CH ₃	0.638°	19.8
Ca(OH) ₂	0.648°	48.0	N(CH ₃) ₃	0.342°	20.2
LiOH	2.558°	37.4	NH ₂ .C ₂ H ₅	0.411°	18.5
NaOH	0.905°	36.2	NH ₂ .C ₃ H ₇	0.312°	18.4
KOH	0.630°	35.3	NH ₂ .C ₆ H ₅	0.164°	15.3
TiOH	0.150°	33.1	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	0.124°	20.2
CsOH	0.237°	35.5			
RbOH	0.360°	36.9			
N(CH ₃) ₄ OH	0.404°	36.8			
N(CH ₃) ₃ .C ₂ H ₅ OH	0.353°	37.1			

Wie man sieht, bewirken die Basen der zweiten Columne etwa eine halb so grosse Erniedrigung des Erstarrungspunkts, als die der ersten. Sämmtliche Basen der ersten Columne vermögen sämmtliche Basen der zweiten Reihe aus ihren Salzen vollständig zu verdrängen. Früher hat der Verfasser nachgewiesen, dass auch die starken Säuren den Gefrierpunkt des Wassers etwa doppelt so stark herabdrücken (M. A = ca. 40), als die schwachen Säuren.

Pinner.

Bestimmung des Aequivalentgewichts des Nickels mittelst dessen Sulfats von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 951). Nach seiner in den vorhergehenden Heften beschriebenen Methode (S. 2759 und 2914) hat der Verfasser das Aequivalentgewicht des Nickels zu 29.375 und 29.374, wenn $S = 16.037$, oder zu 29.339, wenn $S = 16.0$ angenommen wird, gefunden. Die Reindarstellung des Nickelsulfats ist genau beschrieben.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Tellurs von B. Brauner (*Prot. i. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, (I) 433). Da das Tellur das einzige Element ist, dessen Atomgewicht allem Anscheine nach schon genau bestimmt ist und das dennoch nicht in das periodische System der Elemente passend eingereiht werden kann, so stellte es sich Verfasser zur Aufgabe etwaige Fehler, die mit den früheren Atomgewichtsbestimmungen unterlaufen sein konnten, aufzudecken und suchte unter Benutzung verschiedener, theilweise neuen und von einander unabhängiger Methoden das Atomgewicht dieses Elementes neu zu bestimmen. Zur Darstellung vollkommen reinen Tellurs benutzte er sehr umständliche, später zu beschreibende Methoden und destillierte zuletzt das vom Selen befreite Tellur mehrere Mal in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Das Tellur resultirte hierbei theils als eine krystallinische Masse, theils aber auch in schönen Krystallen. Bei Anwendung der Methode von Berzelius, nach welcher das Tellur in das Tellurigsäureanhydrid übergeführt wird, stellten sich folgende

Ungenauigkeiten derselben heraus: Erstens werden beim Lösen des Tellurs in Salpetersäure oder Königswasser immer geringe Mengen desselben mit den entweichenden Stickstoffoxyden fortgerissen. 2) Finden beim Eindampfen der Lösung des Tellurigsäureanhydrids und beim späteren Erwärmen beständig sowohl Reduktion, als auch eine Verflüchtigung weisser Dämpfe statt. 3) endlich, wird ein Theil des Tellurs zu Tellursäure oxydirt. Um nun diese Fehlerquelle, in Folge deren Berzelius ein zu hohes Resultat erhalten hatte, zu beseitigen mussten höchst complicirte Apparate angewandt werden, die es ermöglichten das Tellur ohne jeden Verlust in das Tellurigsäureanhydrid (TeO_2) überzuführen. Zur Controlle dieser Methode wurde dann noch sowohl das Tellur, als auch das Anhydrid in das höchst beständige vom Verfasser entdeckte basische, schwefelsaure Salz: $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3$ übergeführt und zuletzt noch eine Synthese des Tellurkupfers Cu_2Te aus einer bestimmten Menge des Tellurs ausgeführt. Die für das Atomgewicht des Tellurs erhaltenen Zahlen schwankten zwischen 124.94 und 125.40 ($\text{O} = 16$), so dass im Mittel die Zahl 125 angenommen werden kann. Das Tellur gehört also gerade in die ihm von Mendelejew im periodischen Systeme der Elemente angewiesene Stelle hin, d. h. in die 6. Gruppe der 7. Reihe. Bei genauem Einhalten der früheren Methoden, ohne Anwendung seiner Vorsichtsmaassregeln erhielt Brauner für das Tellur im Mittel zwischen 126.63 und 127.56 schwankende Atomgewichtszahlen. Jawein.

Berichtigung einiger Atomgewichte von M. C. Marignac (*Archives des sciences Phys. et nat.* (3) X, 5—27 und 193—224) Die Arbeiten über die Cerit- und Gadoliniterden haben gezeigt, dass es Gruppen metallischer Oxyde von solcher Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften gebe, dass ihre Trennung nur durch gewisse physikalische Verschiedenheiten, namentlich der Farbe möglich wird. Dagegen besteht zwischen diesen Erden ein chemischer Unterschied von Bedeutung, nämlich in den Atomgewichten. Die Möglichkeit, dass auch die besser gekannten Metalloxyde Mischungen mehrerer einander sehr nahestehender Körper sein könnten, hat den Anlass zur folgenden Untersuchung gegeben. 1) Wismuth: Reines Subnitrat des Handels wurde in Salpetersäure gelöst und durch auf einer folgende Zusätze von Wasser sechs verschiedene Fällungen aus derselben Quantität, Lösung gewonnen. Das Subnitrat wurde in Oxyd und dieses in Sulfat verwandelt und durch Vergleichung der Gewichte derselben das Atomgewicht berechnet. Dasselbe stellte sich in Werthen dar, die zwischen 207.94—208.36, im Mittel bei 208.16 liegen für $\text{S} = 32.06$. 2) Mangan. Aus salpetersaurem Manganoxydul wurden durch Oxalsäure sieben successive Fällungen erzeugt und das Oxalat durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt. Der Oxyd wurde mit Wasserstoff

zu Oxydul reducirt und dieses in Sulfat übergeführt. Aus vier Portionen wurden die Atomgewichte 55.03—55.12 im Mittel 55.07 erhalten. (Siehe J. Dewar und A. Scott, *diese Berichte* XVI, 1673).

3) Zink. Die von A. Erdmann ausgeführte Bestimmung des Atomgewichtes (65.05) geschah durch Ueberführung des reinen Metalles in Oxyd mit Hilfe der Salpetersäure. Diese Methode giebt einen etwas zu niedrigen Werth, da der Verfasser gefunden hat, dass die Zersetzung des Zinknitrates durch Calcination sehr schwer gelingt und erst bei Temperaturen vollständig wird, bei welchen bereits Verlust durch Dissociation eintritt. Nach einigen unbefriedigenden Versuchen, durch Ueberführung des Oxydes in Sulfat zuverlässige Resultate zu erlangen, wurde das Doppelsalz $ZnCl_2 + KCl$ als Ausgangspunkt gewählt. Um dasselbe frei von überschüssigem Chlorkalium zu erhalten, liess Verfasser es unter einer Glocke auf einem Trichter zerfliessen, bestimmte in verschiedenen Portionen der eingetrockneten Lösung den Chlor- und Zinkgehalt und fand in fünf Versuchen ein Mittel 65.29 (im Maximum 65.37, im Minimum 65.22) als Werth für das Atomgewicht. In drei anderen Versuchen wurde der Chlorgehalt reiner Krystalle bestimmt und daraus 65.33 als Atomgewicht des Zinks ermittelt.

4) Magnesium. Reine Magnesia wurde theils durch successive partielle Zersetzung des Magnesianitrates, theils durch Calcination des Sulfates und des Carbonates erhalten und die verschiedenen Präparate in Sulfat übergeführt. In zehn Bestimmungen erhielt Verfasser 24.36—24.40, im Mittel 24.38 als Atomgewicht des Magnesiums. Zwölf weitere Bestimmungen, durch Umwandlung des Sulfates in Oxyd ausgeführt, ergaben Werthe zwischen 24.35 und 24.41, im Mittel = 24.37. Die sämtlichen Atomgewichte sind bei dieser Untersuchung für $O = 16$ berechnet. Nirgend hat sich ein Anhalt dafür ergeben, dass den bisher für rein gehaltenen Elementen noch unbekanntes, chemisch nahe stehende, beigemischt seien. In einer Anmerkung theilt Verfasser eine Beobachtung über die Abnahme des Gewichtes von Platintiegeln bei lange fortgesetzter Erhitzung mit. Die Constanz des Gewichtes ist von der Glätte und Politur der Oberfläche und von der Beschaffenheit der Flamme abhängig. Eine reducirende, wenn auch nicht verzehrende Flamme kann beträchtlichen Gewichtsverlust bewirken. Ein 20 g schwerer Tiegel hatte nach 10stündigem Erhitzen 37 mg verloren; nachdem er wieder polirt worden war, blieb ein Gewicht bei einer Calcination von Magnesiumsulfat in oxydirender Flamme constant.

Schertel.

Zur **Elektrolyse** von Schucht (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 485 bis 495). Die Arbeit enthält eine Reihe von Beobachtungen über die Zusammensetzung und das Verhalten der bei der Elektrolyse von

Metallsalzen am positiven Pole sich abscheidenden Verbindungen. Die Lösungen von Blei-, Thallium-, Silber-, Wismuth-, Nickel- und Kobaltsalzen werden unter der Einwirkung des elektrischen Stromes so zersetzt, dass sich das Metall an der negativen Elektrode, das Oxyd an der positiven absetzt, während Mangan als Superoxyd fällt.

Bei Nickel, Kobalt, Silber und Wismuthlösungen gelingt es oft die Oxydabscheidung schon durch eine Vergrößerung des Abstandes der Elektroden, also durch Vermehrung des Widerstandes im Strom zu vermeiden.

Das Verhältniss der gefällten Menge des Metalls und des Superoxyds ist kein constantes. Es hängt, ausser von der Stromstärke, von sekundären Einflüssen ab und ist auch in sauren und alkalischen Lösungen ein verschiedenes, insofern sich in ersteren verhältnissmässig viel Superoxyd, in letzteren wenig oder gar keins bildet. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der am negativen Pol auftretenden Oxyde sind für die einzelnen oben angeführten Metalle näher untersucht worden.

viii.

Ueber Extraktionsapparate von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 528). Unter den verschiedenen zur Extraktion von Gerbstoffmaterialien, Futterstoffen u. s. w. empfohlenen Apparaten findet der Verfasser die von Ph. Wagner angegebene Construction die brauchbarste. Einzelne kleine Abänderungen, welche sich bei der Benutzung des Apparates zweckmässig erwiesen haben, sind näher beschrieben.

viii.

Ein neuer Exsiccatoren-Aufsatz von P. Julius (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 525).

viii.

Eine neue Form des Ureometers beschreibt mit Zeichnung W. H. Greene (*Compt. rend.* 97, 1141).

Plumer.

Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen von R. Richter (*Journ. pr. Chem.* 28, 309). Der Saugtrichter wird dicht mit dünnem Bleirohr, wie es zu den pneumatischen Kugeln verwendet wird, umwickelt. In ähnlicher Weise wird das Rohr spiralig über das obere der zur Sublimation dienenden Uhrgläser gelegt.

Schotten.

Ueber das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Brom und Jod von P. Julius (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 523). Durch Ueberleiten von Bromdampf über auf 120° erwärmtes Chlorsilber, wurde während 2 Stunden alles Chlorsilber in Bromsilber übergeführt. Ebenso wirkt Jod auf Chlor- und Bromsilber, indem alles Chlor und Brom durch Jod ersetzt wird, woraus sich ergibt, dass jedes Halogen ein jedes andere aus seiner Silberverbindung auszuscheiden vermag, wenn es im Ueberschusse angewandt wird.

viii.

Reinigung des Fluorammoniums von Peter T. Austen und Francis Wilber (*Americ. chem. Journ.* 5, 389). Das zur Analyse erforderliche Ammoniumfluorid wird in einer Platinschale mit der geringsten Menge Wasser gelöst und concentrirtes Ammoniak in geringem Ueberschusse zugegeben. Es wird ein voluminöser Niederschlag entstehen, den man absetzen lässt. Die Lösung wird durch ein mit Flusssäure extrahirtes Faltenfilter gegeben, welches in einen Ring aus starkem Platindraht eingesetzt ist. Man filtrirt direkt in das Platengefäß, in welchem das Silicat zersetzt werden soll, säuert an mit Schwefelsäure und verfährt wie gewöhnlich. Schortel.

Ueber Einwirkung von Phosphorsalz auf Metalloxyde von K. A. Wallroth (*Oefvers. of Kongl. Vet. Akad. förh.* 1883, Heft 3—4). Wenn eine mit Metalloxyd gesättigte Phosphorsalzschnmelze erkaltet, tritt Trübung ein, in Folge Bildung krystallinischer Doppelsalze. Verfasser hat eine Menge solcher Salze isolirt und chemisch untersucht. Früher sind nur die so entstehenden Verbindungen des Eisenoxyds, der Titansäure, des Zinnoxids und Zirconiumoxyds analysirt worden und zwar von Wunder, Knop und Jörgensen. Phosphorsalz wurde im Platengefäß geschmolzen, theils über Gebläse, theils über Bunsen'schen Brenner, und nun soviel des betreffenden Oxyds zugefügt, bis ein Theil dieses ungelöst blieb. Durch Behandeln der Schmelze mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure wurde das gebildete Salz abgeschieden und in reinem Zustande erhalten. Es wurde so untersucht die Einwirkung von Cadmiumoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Cobaltoxydoxydul, Nickeloxydul, Berylliumoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Chromoxyd, Aluminiumoxyd, Ceriumoxyd, Lanthanoxyd, Yttriumoxyd, Erbiumoxyd, Ytterbiumoxyd, Didymoxyd und Thoriumoxyd. Es bilden sich theils normale Phosphate, theils Pyrophosphate. Die angeführten, sowie die früher auf ihr Verhalten zu Phosphorsalz untersuchten Oxyde können in neun Gruppen geordnet werden, nach dem Typus der gebildeten Phosphate. Zinnoxid giebt zwei verschiedenartig zusammengesetzte Verbindungen.

- 1) $\left. \begin{matrix} R \\ Na_3 \end{matrix} \right\} P_2O_7$. Oxyde von Cd, Mn, Zn.
- 2) $\left. \begin{matrix} R_{10} \\ Na_{16} \end{matrix} \right\} (P_2O_7)_3 = 10$. $\left. \begin{matrix} R \\ Na_2 \end{matrix} \right\} P_2O_7 - Na_4P_2O_7$.
Oxyde von Ca, Mg, Co, Ni.
- 3) $\left. \begin{matrix} R \\ Na \end{matrix} \right\} PO_4$. BeO.
- 4) $\left. \begin{matrix} R_3 \\ Na_6 \end{matrix} \right\} (PO_4)_4$. CuO.
- 5) $R_4(P_2O_7)_3$. Bi₂O₃.

- 6) $\begin{matrix} R_2 \\ Na_2 \end{matrix} \left\{ (P_2O_7)_2 \right.$ Oxyde von Fe, Cr, Al, Co, Y, La, Er, Yb.
 7) $R_2(PO_4)_2 \cdot Di_2O_3$.
 8) $\begin{matrix} R_2 \\ Na \end{matrix} \left\{ (PO_4)_3 \right.$ Oxyde von Sn, Th, Ti, Zr.
 9) $\begin{matrix} R \\ Na_2 \end{matrix} \left\{ (PO_4) \right.$ Sn O₂.

Diese Doppelposphate sind oft anders gefärbt als die Schmelze, woraus sie krystallisiren. Einige werden von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, leicht gelöst, andere werden von verdünnter Salzsäure nicht oder nur schwer zersetzt. Die Wismuthverbindung wird von Wasser leicht in ein basisches Salz übergeführt. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die Oxyde der seltenen Erdmetalle Sesquioxyde sind.

Hfolt.

Ueber eine neue Reihe von Titanverbindungen von A. Piccini (*Compt. rend.* 97, 1064). Verfasser hat verschiedene Doppelfluoride des Trifluortitans darzustellen vermocht, so die Verbindungen $TiF_3 \cdot 3KFl$, $TiF_3 \cdot 2NH_4Fl$ und $TiF_3 \cdot 3NH_4Fl$. Letztere Verbindung entsteht als violetter Niederschlag auf Zusatz von Titantrichlorid zu einer concentrirten Lösung von Fluorammonium, besser noch durch Reduktion des normalen Fluortitanats, welches in Fluorammonium gelöst ist, mittelst des galvanischen Stromes. Der violette Niederschlag ist wenig in Wasser, gar nicht in Fluorammonium löslich, erleidet aber beim Trocknen an der Luft eine eigenthümliche Veränderung, indem er gelb wird, dann sich völlig in Wasser mit gelber Farbe löst und in dieser Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamer Gasentwicklung sich allmählich zersetzt. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich gelbe, glänzende, reguläre, kleine Octaëder neben feinen Nadelchen aus. Wird aber die Lösung mit überschüssigem Fluorammonium versetzt, so scheiden sich lediglich die gelben Octaëder aus, welche die Zusammensetzung $TiO_2Fl_2 \cdot 3NH_4Fl$ besitzen. Ihre Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure entfärbt und entfärbt dann Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung. Es befindet sich demnach in dieser Verbindung, welche den Molybdän- und Wolframoxyfluoriden entspricht, der Sauerstoff zum Theil im aktiven Zustand, wie im Wasserstoffsperoxyd. In der That kann man dieselbe Verbindung auch erhalten, wenn man eine schwefelsaure Titansäurelösung mit so viel Wasserstoffsperoxyd versetzt, dass $TiO_2 \cdot H_2O_2$ sich bildet, dann mit Ammoniak neutralisirt und neutrales Fluorammonium hinzufügt. Bei nicht genügendem Zusatz von Fluorammonium erhält man durch Verdunsten der Flüssigkeit die oben erwähnten feinen, gelben Nadelchen, die ein wasserhaltiges Titandioxyfluorid mit weniger Fluorammonium

sind. Die Entstehung dieser Titandioxyfluoride erklärt Verfasser durch die Gleichung $(\text{TiFl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}) + \text{O}_2 = \text{TiFl}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl} + \text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$. In der That enthält die gelbe Lösung der oxydirten Rohsubstanz reichliche Mengen von normalem Titanfluorammonium.

Pinner.

Ueber die Darstellung von arsenfreiem Wismuthmetall und das Atomgewicht des Wismuths von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 498—505). Reines Wismuthmetall wurde aus einer mit Glycerin versetzten, alkalischen Lösung des Oxyds dargestellt, indem zunächst durch Traubenzucker alle in der Kälte reducibaren Metalle, wie Kupfer und Silber, durch längeres Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt wurden und dann das Wismuth durch Kochen des Filtrats in Form eines grauen Schlammes metallisch niedergeschlagen wurde. Das noch mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgewaschene und unter Kienruss zusammengesmolzene Metall wurde mit Salpetersäure gelöst und das Nitrat durch Glühen in einer Platinfiasche bis zum Schmelzen des Oxyds erhitzt. Aus der Menge des gefundenen Oxyds wurde das Atomgewicht des Wismuths zu 207.330 (für O = 15.96) berechnet.

VIII.

Untersuchungen über die zusammengesetzten organischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. chem. Journ.* 5, 361—383; siehe diese Berichte XV, 352 und XVI, 779). Unterphosphorigmolybdänsäure. Wird eine Lösung von saurem, molybdänsaurem Ammon mit Natriumhypophosphat versetzt und zur blauen Lösung Salzsäure gegeben, so scheiden sich nach kurzem Umrühren farblose, prismatische Krystalle eines Ammoniaksalzes aus, welche in kaltem Wasser nicht sehr löslich sind. Die stark sauer reagirende Lösung des Salzes giebt mit Salzen der alkalischen Erden und Metalle entweder direkt oder nach Zusatz von Ammoniak Niederschläge. Die Analysen führen zu der Formel $8\text{MoO}_3 \cdot 2(\text{H}_2 \cdot \text{P} \cdot \text{O} \cdot \text{OH})_2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 2\text{aq}$. Für sich erhitzt, schmilzt es zu einer dunkelblauen Masse, wobei die unterphosphorige Säure unter Wasserzersetzung in Phosphorsäure übergeht. Die unterphosphorige Säure, welche in die Verbindung eingetreten ist, kann in saurer Lösung weder durch Brom, noch durch Permanganat oxydirt werden; selbst Salpetersäure wirkt unvollständig; zur Bestimmung derselben als Phosphorsäure muss die Verbindung in Natriumcarbonat gelöst und mit Brom versetzt werden. — Unterphosphorigwolframsaure Salze sind leicht zu erhalten durch Kochen eines sauren, wolframsauren Salzes mit einer starken Lösung von unterphosphoriger Säure. So erhält man ein Natronsalz als blaugelbe, gelatinöse Masse. Wird diese in kochendem Wasser gelöst und mit Bromkalium versetzt, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel 18WO_3 .

$6(\text{H}_2\text{PO} \cdot \text{OH}) \cdot 4\text{K}_2\text{O} + 7\text{aq}$ leitet, welche der Verfasser zerlegt in $2(6\text{WO}_3 \cdot 2[\text{H}_2\text{PO} \cdot \text{OH}]2\text{K}_2\text{O}) + 6\text{WO}_3 \cdot 2(\text{H}_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH})_2\text{H}_2\text{O} + 5\text{aq}$. — Dimethylarsenige Säure giebt mit wolframsaurem Natron einen schönen, farblosen, krystallinischen Niederschlag. — Phosphorigmolybdänsäure Salze. Ein Ammoniumsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von phosphoriger Säure mit einer Lösung von saurem Ammoniummolybdat gemischt wird. Es stellt sich als blassgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag dar, der in kaltem Wasser nicht, in heissem nur wenig löslich ist. Dem Salze kommt wahrscheinlich die Formel $12\text{MoO}_3 \cdot 2[\text{H} \cdot \text{PO} \cdot (\text{OH})_2]2(\text{NH}_4)_2\text{O} + x\text{aq}$ zu. Das Salz wird durch Kochen mit Chlorbaryum zersetzt, durch Kupfer- und Mangansulfat gelöst. — Vanadiomolybdänsäure Salze entstehen, wenn Vanadinsäure mit molybdänsauren Alkalien behandelt wird, wobei die Farbe rasch gelb, durch Erhitzen orange bis tief orangeroth wird. 1) Säure mit 6 Atomen MoO_3 . Ammoniummetavanadat in Lösung nimmt beim Kochen Molybdänsäure auf; die stark saure Lösung scheidet beim Stehen ein citronengelbes Salz in oktaëdrischen Krystallen ab, welches die Zusammensetzung $6\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 5\text{aq}$ besitzt. — 2) Säure mit 8 Atomen MoO_3 . Wird das saure Ammoniummolybdat nach und nach mit Vanidinsäure versetzt, so wird die kochende Lösung rasch gelb und orange und liefert nach Zusatz einer verdünnten, warmen Lösung von Chlorbaryum nach kurzer Zeit einen reichlichen Absatz schön gelber, oktaëdrischer Krystalle, $8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaO} + 8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 28\text{aq}$. Dasselbe Salz entsteht, wenn das vorher beschriebene mit 6 Atomen MoO_3 mit Chlorbaryum versetzt wird. — 3) Säure mit 18 Atomen MoO_3 . Wird eine kochende Lösung von Ammoniummetavanadat mit Molybdänsäure gesättigt, so entsteht eine olivengrüne Lösung, die nach 24 Stunden blassgrüne, harte, tafelförmige Krystalle des Salzes $18\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 15\text{aq}$ abscheidet; dasselbe wird durch Wasser zersetzt. — Enthält die Vanadinsäure das Oxyd VO_2 , so geht auch dieses in die Verbindung über, so dass eine neue Klasse zusammengesetzter Säuren entsteht. — Zur quantitativen Scheidung der Vanadin- und Molybdänsäure wird die Lösung der Verbindung mit einem Alkalicarbonat nahezu neutral gemacht (bei Gegenwart von Vanadiumdioxyd muss dasselbe zuvor mit Salpetersäure oxydirt werden) und die beiden Säuren mit Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd gefällt und filtrirt. Das Einäschern des Filters und das Glühen und Schmelzen des Niederschlages unter Zusatz einer gewogenen Menge von Natriumwolframat geschieht wie in diesen Berichten XV, 353 beschrieben; man erhält so das Gesamtgewicht der Molybdän- und Vanadinoxyde. Zur Bestimmung der letzteren wird der Quecksilberniederschlag aus einer anderen Portion unter freiem Luftzutritt erhitzt, bis die Molybdänsäure verflüchtigt ist, oder

ein vanadiomolybdänsaures Alkali wird mit Ueberschuss von Ammoniak kurze Zeit gekocht und dann mit einem grossen Ueberschuss von gesättigter Chlorammoniumlösung durch Kochen auf ein geringes Volumen gebracht. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Vanadinsäure als Ammoniummetavanadat in farblosen Krystallen abgeschieden und wird mit kaltgesättigter Salmiaklösung auf einem Asbestfilter gewaschen. Bei dieser Trennung müssen die Lösungen mit etwas Ammoniak stets alkalisch gehalten werden. — Vanadiowolframsaure Salze bilden sich unter denselben Umständen wie die Vanadiomolybdänsäuren. Dieselben sind gelb bis orangeroth, krystallisch, leicht löslich in Wasser und sehr beständig. Durch Kochen von wolframsaurem Ammoniak (12:5) mit Ammoniummetavanadat und Eindampfen wurde die Verbindung $5\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 11\text{aq}$ erhalten. — Durch Glühen von Ammoniummetavanadat mit Wolframsäure unter Luftzutritt, Lösen und Oxydiren mit Salpetersäure wurde eine krystallinische, gelbe Säure, $10\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 16\text{aq}$, dargestellt; aus der orangefarbigen Mutterlauge krystallisirte die Säure $18\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 30\text{aq}$. — Das von Rammelsberg in *diesen Berichten* I, 161 beschriebene Salz enthält nach des Verfassers Muthmaassung VO_2 neben V_2O_5 . — Zur Trennung der Vanadinsäure von der Wolframsäure wird die bei Scheidung der Vanadinsäure und Molybdänsäure beschriebene Methode angewendet, wobei es bisweilen vortheilhaft erscheint, Natronhydrat statt Ammoniak zu wählen oder das Vanadiowolframat mit einem Alkalicarbonat aufzuschliessen, oder man kocht die Verbindung mit starker Säure und leitet das durch die Vanadinsäure entstandene Chlor in Jodkaliumlösung. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen-glycol von J. Nemirovsky (*Journ. pr. Chem.* 28, 439. Vorl. Mittheilung.) Die Darstellung des Glycolcarbonats, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$, gelingt leicht, wenn man molekulare Mengen Glycol und flüssiges Chlorkohlenoxyd in geschlossener Röhre einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt. Nach dem unter Abkühlung bewirkten Aufschmelzen des Rohrs entweicht Salzsäuregas. Bei der Destillation des Rückstandes steigt die Temperatur schnell auf 235° und das Destillat erstarrt in der Vorlage zu grossen, weissen Prismen. Das Glycolcarbonat siedet ohne Zersetzung bei 236° und schmilzt bei $38.5-39^\circ$. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, leicht in heissem. Schotten.

Beiträge zur Chemie der Weinsäure und Citronensäure von B. Grosjean (*Chem. Soc.* 1883, (I), 331). Citronensäure verliert ihr Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure mit sehr ungleicher Geschwindigkeit; zuweilen ist sie schon am 15. Tag wasserfrei, zuweilen beginnt erst an diesem Tag eine erhebliche Abnahme und die Trockenheit ist erst nach 60 Tagen erreicht. — Der Werth der Citronen und andere Früchte ist nicht nach der Acidität, sondern nach der Menge des ausfällbaren Kalksalzes zu bestimmen, wenn auch beide Werthe in den meisten Fällen nahe übereinstimmen. — Weinsäure geht nicht nur beim Schmelzen, sondern schon beim Verdampfen einer Lösung auf dem Wasserbade zum Theil in Metaweinsäure über. Durch zweistündiges Kochen der verdünnten Lösung ist sie in Weinsäure zurückverwandelt. In der Kälte erfolgt die Wiedermwandlung einer wässrigen (mit einer Spur Phenol versetzten) Lösung erst im Verlauf mehrerer Monate. — In schwefelsäurehaltigem Wasser ist die Weinsäure weit weniger löslich als in reinem.

Schotten.

Einwirkung der Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen von D. Loiseau (*Compt. rend.* 97, 1139). Leitet man Kohlensäure unter beständigem Umschütteln in eine Zuckerkalklösung, so bleibt zunächst, während das Gas absorbirt wird, die Flüssigkeit klar und schliesslich scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab, der neben kohlenurem Kalk Zucker und Kalk enthält.

Pinner.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl von Ludwig Schulze (*Journ. pr. Chem.* 28, 311—338). Elementaranalysen und die Bestimmung der aus der Stärke bei Digestion mit reiner Salzsäure entstehenden Menge Traubenzucker (111.11 g Zucker aus 100 g Stärke) führen zu dem Resultat, dass der Stärke nicht die von Nägeli aufgestellte Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, sondern die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt. Die Zuckerbestimmungen wurden sowohl mit Fehling'scher Lösung, als nach der gravimetrischen Methode Allihns (*diese Berichte* XIII, 1761), als auch durch Polarisation gemacht. — Digerirt man Stärke vier Stunden lang unter Druck im Kochsalzbade mit 20 pCt. Essigsäure, so bilden sich nur Spuren von Traubenzucker, während die Stärke fast vollständig in das Dextrin- α von Bondonneau verwandelt wird (*diese Berichte* IX, 61 und 69), dessen spezifisches Drehungsvermögen $\alpha_j = 207.149^\circ$ ist und dessen 10 procentige Lösung (10 g in 100 cm) das spezifische Gewicht 1.0362 besitzt. Bei längerem Erhitzen der Stärke mit Essigsäure geht das zuerst gebildete Dextrin allmählig in Traubenzucker über. (Vergl. auch Salomon *diese Berichte* XVI, 2509).

Schotten.

Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über

ihre Verbrennungsfähigkeit von E. Gottlieb (*Journ. pr. Chem.* 28, 385—421). Die Analyse ergab, dass die Trockensubstanz sämtlicher Holzsorten mehr Kohlenstoff enthält, als die Cellulose. Ueber die Menge von Stoffen, welche die Kohlenstoffmenge im Holze über die Zusammensetzung der reinen Cellulose erhöhen, einiges Licht zu verbreiten ist dem Verfasser nicht gelungen. Die Menge des Stickstoffs betrug nie über 0.1 pCt. entgegen der Behauptung von Chevaudier, welcher den Stickstoffgehalt der Hölzer über oder gegen 1 pCt. schätzt. Dulong berechnet die Wärmefähigkeit eines Brennstoffes nach der Annahme, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung durch Addition der Verbrennungswärmen der Bestandtheile gefunden werde mit Abzug von soviel Wasserstoff, als mit dem Sauerstoff des Brennstoffs Wasser bilden würde. Bezüglich der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe Aethylen und Acetylen hat aber Thomsen dargethan, dass neben der berechneten Verbrennungswärme eine Wärmeentwicklung stattfindet und hat ferner den von Favre und Silbermann aufgestellten Satz bestätigt, dass die Verbrennungswärme der homologen Kohlenwasserstoffe um eine constante Grösse für jedes CH_2 wachse. Verfasser findet nun mittelst des eigens construirten und genau beschriebenen Calorimeters die Verbrennungswärme für 1 g Trockensubstanz

von Eichenholz (180jährig) . . .	= 4620	Calorien
» Hagebuche	= 4728	»
» Buche (60jährig)	= 4766	»
» Buche (100jährig)	= 4770	»
» Tanne (40jährig)	= 5035	»
» Esche	= 4711	»
» Buche (130jährig)	= 4785	»
» Birke	= 4771	»
» Fichte (40jährig)	= 5085	»

Nach der Formel Dulong's berechnet sich aber die Verbrennungswärme des 130jährigen Buchenholzes, die empirisch = 4785 gefunden wurde, nur zu 4139 Cal., die des Tannenholzes zu 4240 statt der gefundenen 5035. Wenn man annehmen will, dass der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Holzes vollständig zu Kohlensäure, der Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff verbrenne, so erhält man auch nur den Werth 4663 Cal. für die Buche und 4778 für die Tanne. Die Verbrennungswärme der reinen Cellulose fand der Verfasser = 4155 Cal. für 1 g. Berthelot fand 4142; v. Rechenberg 4452.— Die Verbrennungswärme einer Baumwollenkohle, welche bei der Analyse 96.7—96.9 pCt. Kohlenstoff und 1.3—1.5 pCt. Wasserstoff ergab, ermittelte der Verfasser zu 8033 Cal. Favre und Silbermann geben als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs 8080 Cal. an.

Schotten.

Ueber die Hydrazinverbindungen des Phenols und Anisols von Hermann Reisenegger (*Ann.* 221, 314—322). Verfasser hat nach der Methode von E. Fischer Hydrazine des Phenols darzustellen versucht, diese selbst zwar wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu isoliren vermocht, wohl aber Derivate davon erhalten können. So wurde die salzsaure Lösung von *o*-Amidophenol durch die berechnete Menge Natriumnitrit diazotirt, durch Eintragen der Lösung in Kaliumsulfatlösung das von Schmitt und Glutz (*diese Berichte* II, 51) bereits kurz beschriebene diazophenolsulfosaure Kalium, $C_6H_4(OH).N_2.SO_3K$, abgeschieden und dieses Salz mit Zinkstaub und etwas Essigsäure in hydrazinphenolsulfosaures Kalium, $C_6H_4(OH).N_2H_2.SO_3K$, reducirt. Letzteres Salz bildet weisse Blättchen, die namentlich in feuchtem Zustande durch Oxydation sich intensiv roth färben, leicht in Wasser sich lösen, Fehling'sche Lösung reduciren, in Salzsäure mit rother Farbe löslich sind, daraus aber nicht durch kohlen-saures Kali isolirt werden können. — Das aus *p*-Amidophenol in ganz gleicher Weise durch Ueberführen desselben in *p*-diazophenolsulfosaures Kali und Reduktion des Letzteren dargestellte *p*-hydrazinphenolsulfosaure Kali gleicht in seinen Eigenschaften völlig der vorhergehenden Verbindung. — Etwas beständiger ist die aus *o*-Amidoanisol darstellbare Hydrazinverbindung. Das Amidoanisol wurde ebenfalls vorsichtig diazotirt und durch Natriumsulfid das *o*-diazooanisolsulfosaure Natrium, $C_6H_4(OCH_3).N_2SO_3Na + H_2O$, in gelben Blättchen abgeschieden und dieses mit Zinkstaub und etwas Essigsäure reducirt. Das *o*-hydrazinanisolsulfosaure Natrium, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_2.SO_3Na + H_2O$, bildet farblose Blättchen; das durch starke Salzsäure daraus darstellbare Chlorhydrat, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_3.HCl$, feine, an der Luft schnell sich bräunende Nadeln, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen. Das freie Hydrazin wird aus dem gereinigten Chlorhydrat durch concentrirte Kalilauge und Aufnehmen des abgeschiedenen Oels in absolutem Aether gewonnen und krystallisirt aus Ligroin in weissen, sich rasch bräunenden Nadeln, die bei 43° schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. sind. Durch salpetrige Säure scheint es in Diazoanisolid, $C_6H_4(OCH_3).N_3$, überzugehen. Sein Sulfat bildet weisse, beständige Nadeln, sein Oxalat, $[C_6H_4(OCH_3)N_2H_3]_2.C_2H_2O_4$, glänzende, bei 160° sich zersetzende Blättchen, sein Pikrat gelbe, verpuffende Blättchen, seine Acetylverbindung, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2.C_2H_3O$, weisse, bei 125° schmelzende Nadeln. Mit Aethylisocyanat liefert das Hydrazin den Hydrazinanisoläthylharnstoff, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_2.CO.NHC_2H_5$, in feinen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Pinner.

Ueber Trichlorchinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorchinon von M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* 28, 422—436). Bei der Ein-

wirkung von Anilin auf Trichlorchinon entsteht, wie der Verfasser früher (*diese Berichte* XV, 82) angab, Dichlorchinondianilid; nicht, wie Schultz und Knapp (*Ann.* 210, 181) angeben, Monochlorchinondianilid. Dasselbe Dichlorchinondianilid entsteht aus Tetrachlorchinon und Anilin und auch aus Trichlorchinonchlorimid und Anilin. Aus letzteren beiden Körpern entsteht aber daneben, und zwar besonders reichlich, wenn 5 Moleküle Anilin auf ein Molekül Trichlorchinonchlorimid wirken, Monochlordianilidophenylchinonimid, $C_{24}H_{17}ClN_3O$. Dasselbe ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in langen Nadeln, die bei 195° schmelzen. Salpetrige Säure verwandelt es in alkoholischer Lösung in eine Nitrosoverbindung, die in grünen Blättchen krystallisirt, aber von nitritfreiem Alkohol leicht wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt wird. Durch wässrige Alkalien wird die Monochlorverbindung selbst nicht beim Kochen angegriffen; setzt man aber Alkohol hinzu, so tritt Natrium in die Verbindung ein. Die in rothen Nadeln abgeschiedene Dinatriumverbindung wird durch Uebergiessen mit Alkohol in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt. Beim Erwärmen mit alkoholhaltiger starker Salzsäure wird das Monochlordianilidophenylchinonimid unter Abspaltung von Anilin in ein Monochlorchinondianilid verwandelt, welches von demjenigen von Schultz und Knapp verschieden ist. — Behandelt man Chinonchlorimid oder Trichlorchinonchlorimid in Benzollösung mit trockner Salzsäure, so scheiden sich unter Entbindung von Chlor, welches mit dem Benzol zusammentritt, die salzsauren Salze von Chinon- resp. Trichlorchinonimid aus. Dieselben lassen sich aber nicht vollkommen rein darstellen, da sie mit Wasser äusserst leicht in Chinone und Salmiak zerfallen. Durch wässrige Salzsäure wird Trichlorchinonchlorimid in Trichlorchinon, Salmiak und Chlor verwandelt. Daneben entsteht wenig Tetrachlorchinon. Bromwasserstoffsäure wirkt ganz analog unter Bildung von Trichlorchinon, Salmiak, Brom und wenig Bromtrichlorchinon.

Schotten.

Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid von R. Seifert, vorläufige Mittheilung (*Journ. pr. Chem.* 28, 437). Das durch Reduktion von Dijod-*p*-nitrophenol (Körner, *Ztschr. f. Chem.* 1868, 324) mittels Zinn und Salzsäure gewonnene salzsaure Dijod-*p*-amido-phenol (Schmp. 221.5°) zerfällt schon mit Wasser in Salzsäure und die freie Base. In schwach saurer Lösung mit Chlorkalklösung behandelt geht es in Dijodchinonchlorimid (Schmp. 123°) über. Letzteres wird durch Dimethylanilin in Dijodchinondimethylanilenimid verwandelt (vergl. das analoge gechlorte Produkt *diese Berichte* XV, 83). Chromsaures Kali oxydirt das Dijodamidophenol in schwefelsaurer Lösung zu Dijodchinon, welches aus kochendem

Ligroin in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt (Schmp. 178°). Durch Kochen mit Zinnchlorür wird das Dijodchinon in das aus heissem Wasser in langen weissen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dijodhydrochinon übergeführt. Eisenchlorid verwandelt das letztere wieder in Dijodchinon. Schotten.

Ueber Amidothiosulfonsäuren von H. Limpricht, 1) Ueber die *p*-Amidotoluol-*o*-thiosulfonsäure von A. Heffter (*Ann.* 221, 345—359). Paranitrotoluol-*o*-sulfonsäurechlorid wurde unter guter Kühlung in concentrirtes Schwefelammonium eingetragen, die Flüssigkeit eingedampft, der abgeschiedene Schwefel entfernt und mit Essigsäure die schwer lösliche Amidotoluolthiosulfonsäure, $C_7H_6(NH_2)SO_2SH$, gefällt. Dieselbe bildet gelbliche Prismen, ist schwer in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich und wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte, durch Wasser bei längerem Kochen unter Schwefelabscheidung zersetzt. Das Baryumsalz ($2H_2O$) bildet sehr leicht lösliche Prismen, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, das Quecksilbersalz ein krystallinischer, das Bleisalz ein amorpher, das Kupfersalz ein grüner krystallinischer Niederschlag. Durch Natriumamalgam wird die Thiosulfonsäure in Amidotoluolsulfinsäure, $C_7H_6.NH_2.SO_2H$, übergeführt. Letztere krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt noch nicht bei 240° und ist fast unlöslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das wasserfreie Kaliumsalz bildet mikroskopische Prismen, das Baryumsalz ist sehr zerfliesslich. Durch Bromwasser wird die Sulfinsäure zu Sulfonsäuren oxydirt, durch Zinn und Salzsäure nicht verändert, wahrscheinlich weil sie vorher durch die Einwirkung der Säure in sog. Toluolsulfamin übergeht, durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, endlich in bromwasserstoffsaurer Lösung durch salpetrige Säure in *p*-Bromtoluol-*o*-sulfonsäure, deren Baryumsalz analysirt wurde, verwandelt. Die erwähnte Diazoverbindung liefert bei der Zersetzung mit Alkohol Oxäthyltoluolsulfonsäure, deren Baryumsalz, $[C_7H_6(O C_2 H_5)SO_3]_2 Ba + 3.5 H_2 O$, in leicht löslichen, glänzenden Tafeln krystallisirt, deren Kaliumsalz wasserfrei ist und deren Amid, $C_7H_6(O C_2 H_5)SO_2NH_2$, weisse, bei 136° schmelzende Tafeln bildet. Bei der Zersetzung mit Methylalkohol liefert die Diazoverbindung Oxymethyltoluolsulfonsäure, $C_7H_6(OCH_3)SO_3H$, deren Kalium- und Baryumsalz leicht löslich und wasserfrei sind, deren Chlorür ein gelbes Oel ist und deren Amid bei 150° schmelzende Prismen bildet.

Durch Säuren wird die Amidotoluolsulfinsäure in eine isomere basische Verbindung, welche auch durch Einwirkung von Säuren auf die Amidothiosäure entsteht und Toluolsulfamin, $C_7H_6SO_2H NH_2$, genannt worden ist, verwandelt. Das aus der sauren Lösung durch

Ammoniak gefällte Toluolsulfamin ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 132° . Das Chlorhydrat, $C_7H_7SO_2H \cdot NH_3 \cdot HCl$, bildet kurze, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, das Sulfat schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Warzen, das Bromhydrat sternförmig gruppirte, leicht lösliche Prismen, das Nitrat, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch gelbes Schwefelammonium wird das Toluolsulfamin in die Amidotoluolthiosulfonsäure, durch Natriumamalgam in die Amidotoluolsulfinsäure zurückverwandelt.

2) Ueber die *o*-Amidotoluol-*p*-thiosulfonsäure von W. Paysan (*Ann.* 221, 360—364). Genau wie oben beschrieben, wurde diese Säure aus dem Chlorür der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure dargestellt. Sie bildet bei 115° sich zersetzende Prismen; ihre Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich. Die mittelst Natriumamalgam aus ihr gewonnene Amidotoluolsulfinsäure, $C_7H_6NH_2 \cdot SO_2H$, bildet grosse, bei 160° sich zersetzende Tafeln, ihr wasserfreies Kaliumsalz äusserst leicht lösliche Nadeln, ihr Baryumsalz, $(2H_2O)$, rhombische Tafeln, ihr Silbersalz schwer lösliche Nadeln. Durch gelbes Schwefelammonium wird sie in die Thiosulfonsäure zurückverwandelt, durch Salzsäure beim Kochen in Toluolsulfamin übergeführt. Durch salpetrige Säure geht sie in eine Diazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol unter starker Harzbildung Oxäthyltoluolsulfonsäure, $C_7H_6(OC_2H_5)SO_3H$, liefert, deren Baryumsalz mit $2H_2O$ in Nadeln oder Tafeln krystallisirt. — Das Toluolsulfamin scheidet sich als weisses Harz ab und krystallisirt aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in bei 175° schmelzenden Nadelsternen. Das Chlorhydrat bildet feine, zu Warzen vereinigte Nadeln. Das Bromhydrat und das Sulfat sind schwer löslich.

Pinner.

Ueber Carbodiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon und deren Derivate von R. Richter (*Journ. pr. Chem.* 28, 273—309). Das durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Phosphorsäurephenyläther und salicylsäuren Natrons dargestellte Carbodiphenyloxyd, $C_{13}H_{10}O_2$, Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$ (siehe die vorletzte Mittheilung: *diese Berichte* XIV, 994) wird durch fortgesetztes Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure gespalten. Unterbricht man aber die Operation, wenn die Schmelze einen bräunlichen Brei bildet, so hat sich unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser Carbonyldioxydiphenyl gebildet. Dasselbe scheidet sich aus Ligroin in rhombischen oder monoklinen, bei 59.5° schmelzenden Prismen aus. In Aether, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich. Metalle ersetzen darin 1 Atom Wasserstoff unter Bildung krystallisirter Salze; Alkohol- und Säureradikale ersetzen 2 Atome Wasserstoff. Der Monomethyläther schmilzt bei 69° , der

Dimethyläther bei 98°, die Diacetylverbindung bei 83°, die Dibenzoylverbindung bei 104°. Carbonyldioxydiphenyl ist keine Carbonsäure wie Merz und Weith (*diese Berichte* XIV, 193) annehmen. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter Salpetersäure geht es wieder in Carbonyldiphenyloxyd über. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt zerfällt es in Phenol und Kohlensäure, mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° erhitzt wird es, wie das Diphenyloxyd, zu Methylendiphenyloxyd reducirt. In derselben Reaktion entsteht daneben die Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O \cdot PO \cdot (OH)_2$, welche sich auch beim Erwärmen von Chlorphosphor mit einer Lösung von Methylendiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid bildet. Mit Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie feine, glänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser und Aether, Schmelzpunkt 255°. Verdünnte Salpetersäure spaltet sie in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd, rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure wirken auch bei hoher Temperatur nicht auf dieselbe ein. Natriumamalgam verwandelt das Carbonyldiphenyloxyd in den Körper $C_{26}H_{18}O_2$, welcher durch Chromsäure in das Keton zurückverwandelt wird, mit Essigsäureanhydrid auf 170° erhitzt in Methylendiphenyloxyd und das Keton gespalten wird. Durch Bromsäure in Eisessiglösung und durch Kaliumpermanganat wird das Keton zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Mit Brom bildet das Carbonyldiphenyloxyd schon in der Kälte ein Dibromderivat, Schmelzpunkt 210°; mit rauchender Salpetersäure in der Hitze zwei isomere Dinitroderivate, deren eines (Schmp. 150°) in Benzol und Alkohol leicht, das andere (Schmp. 260°) schwer löslich ist. — Dem in der vorläufigen Mittheilung über das Oxydiphenylenketon (Schmp. 91°) Gesagten ist hinzuzufügen, dass dasselbe bei der Destillation über Zinkstaub in einen in Natronlauge löslichen Körper und in Diphenyl verwandelt wird. Durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wird es auch bei hoher Temperatur nicht verändert. Rauchende Salpetersäure löst es unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von $C_{12}H_7NO_4$, Schmp. 224°. Bei weiterer Einwirkung entsteht ein Dinitroprodukt. Brom in Gegenwart von Wasser erzeugt Monobromoxydiphenylenketon, Schmp. 193°; concentrirte Schwefelsäure eine Disulfosäure. — Auf neutrales salicylsaures Kali wirkt Phosphoroxychlorid anders, als auf das Natronsalz. Die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids auf salicylsaures Kali, meta- und paraoxybenzoësaures Natron sollen erst noch näher untersucht werden.

Als Nebenprodukte der Darstellung von Carbonyldiphenyloxyd aus phosphorsaurem Phenyl und salicylsaurem Natron entstehen Phenylbenzoësäure, Schmp. 110—111°, Diphenyloxyd und wahrscheinlich Diphenylenoxyd.

Schotten.

Ueber Ferro-Ferricyanstrychnin und ein Oxystrychnin von H. Beckurts (*Pharm. Centralk.* 1881, 325). Strychninsalze geben in wässriger Lösung mit Ferro- und Ferricyankalium in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschläge von den ferro- und ferricyanwasserstoffsauren Salzen dieser Base. Ferrocyanwasserstoffsäures Strychnin bildet weisse Nadeln, welche an der Luft rasch in das gelbe ferricyanwasserstoffsäure Strychnin übergehen. Dabei entsteht aber gleichzeitig ein Oxystrychnin, welches dem Ferricyanstrychnin durch Weingeist entzogen werden kann. Dieses Oxystrychnin kann noch bequemer durch Einwirkung von Brom auf Ferrocyanstrychnin dargestellt werden. Es ist eine in Weingeist lösliche, daraus in aus feinen Nadeln bestehenden Krusten krystallisirende Substanz, deren salzsaures Salz die Zusammensetzung: $C_{21}H_{22}N_2O_3, HCl$ hat. Mit der weiteren Untersuchung der Base ist der Verfasser beschäftigt.

viii.

Ueber Caffeïn, Xanthin und Guanin von Emil Fischer und Ludwig Reese (*Ann.* 221, 336—344). Statt des Bromcaffeïns benutzen die Verfasser das Chlorcaffeïn als Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Caffeïnderivate. Sie erhalten das Chlorcaffeïn durch Einleiten eines kräftigen Stroms völlig trockenen Chlors in eine heisse Lösung von wohlgetrocknetem Caffeïn in Chloroform, bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Das aus Chlorcaffeïn dargestellte, bereits früher beschriebene Diäthoxyhydrocaffeïn wird durch Jodwasserstoffsäure zu Hydroxycaffeïn reducirt, durch Phosphoroxychlorid in eine beim starken Abkühlen in schönen Krystallen sich abscheidende, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindung, $C_{10}H_{15}ClN_4O_4$, wahrscheinlich durch Austausch eines Oxäthyls gegen Chlor entstanden, übergeführt. Letztere Verbindung löst sich in Alkohol unter Rückbildung von Diäthoxyhydroxycaffeïn und wird durch Wasser völlig unter Bildung von Dimethylalloxan zersetzt. — Die Amalinsäure wird bei Gegenwart von Wasser sehr leicht durch Chlor zu Dimethylalloxan oxydirt. Bei der trockenen Destillation der Amalinsäure entsteht unter anderen Produkten und neben stechend riechenden Dämpfen, wahrscheinlich Cyansäure oder deren Aether, eine in Wasser schwer lösliche Substanz, $C_{12}H_{14}N_4O_6$, welche leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether und leicht in Alkalien löslich ist, bei 260° unter Braunfärbung schmilzt, bei derselben Temperatur sublimirt und bei stärkerer Hitze zum Theil unzersetzt siedet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze und liefert beim Abdampfen mit Salpetersäure Dimethylalloxan. Sie wird als Desoxyamalinsäure bezeichnet.

Versuche, aus dem Blei- oder Silbersalz des Guanins mittelst Jodmethyl Methyläther des Guanins zu gewinnen, gaben negative Resultate. Trockenes Brom liefert mit Guanin ein Bromguanin,

$C_5H_4BrN_3O_2$, ein beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzendes Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser, dessen Chlorhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Salzsäure verliert. Dieses Bromguanin löst sich in Alkalien und Ammoniak und liefert in ammoniakalischer Lösung mit Silber- und Bleisalzen krystallinische Niederschläge. Das so gewonnene Blei- oder Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl anscheinend den Methyläther in geringer Menge, daneben aber Bromcaffein. Durch salpetrige Säure wird Bromcaffein in Bromxanthin, $C_5H_3BrN_4O_2$, welches auch durch Bromiren des Xanthins erhalten werden kann, übergeführt. Es gleicht dem Bromguanin.

Pinner.

Ueber Methyларbutin, Benzylarbutin und Benzylidloxybenzole von Hugo Schiff und G. Pellizzari (*Ann.* 221, 365—379). Um das neben Arbutin natürlich vorkommende Methyларbutin mit dem auf synthetischem Wege methylylirten Arbutin vergleichen zu können, haben die Verfasser das aus einem Gemisch von Arbutin und Methyларbutin bestehende natürliche Glycosid dadurch zu trennen gesucht, dass sie es mittelst alkoholischer Kalilauge und Benzylbromid benzylirten, aus der auf ein kleines Volumen abgedampften Lösung das Benzylarbutin durch Wasser fällten und aus der eingedampften Mutterlauge das Methyларbutin durch absoluten Alkohol auszogen. Es zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Arbutin dargestellten Methyларbutin. — Das Benzylarbutin, $C_6H_4(OC_7H_7)(OC_6H_4O_5)$ krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen Nadeln, ist bei 23° in 530 Theilen Wasser löslich, weit leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wird beim Erwärmen wasserfrei und schmilzt dann bei 161° . Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht in Zucker und Benzylhydrochinon, $C_6H_4(OH)(OC_7H_7)$, gespalten. Letzteres bildet silberglänzende Schuppen, ist sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol u. s. w. löslich, schmilzt bei $122-122.5^\circ$ und kann auch aus Hydrochinon und Benzylbromid dargestellt werden. Nach diesem Verfahren erhält man jedoch hauptsächlich Dibenzylhydrochinon, $C_6H_4(OC_7H_7)_2$, welches in kaltem Alkohol schwerer löslich ist und bei 130° schmelzende Tafeln bildet. — Durch Einwirkung farbloser concentrirter Salpetersäure erhält man aus Benzylarbutin Mononitrobenzylarbutin, $C_{19}H_{21}(NO_2)O_7$, in hellgelben, bei $142-143^\circ$ unter anfangender Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Benzylnitrohydrochinon in gelben, bei $156-158^\circ$ unter völliger Zersetzung schmelzenden Nadeln liefert. Dasselbe liefert ein in zinnoberrothen Blättchen krystallisirendes Ammoniumsalz und ein in scharlachrothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Dagegen erhält man bei gleicher Nitrirung des Benzyl-

hydrochinons selbst Benzyl-dinitrohydrochinon, welches bei 137° unzersetzt schmilzt, ein in zinnoberrothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz, (1 H₂O), und zwei Ammoniumsälze giebt, von denen das eine mit 1 NH₃ blutroth ist und umkrystallisirt werden kann, das andere mit 2 NH₃ ziegelroth ist und nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig ist. — Das Dibenzylhydrochinon liefert bei gleicher Nitrirung wieder ein Mononitroprodukt in langen, bei 83° schmelzenden Nadeln, die keine Metallverbindungen geben. Verfasser glauben daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Nitrogruppe zum Oxybenzyl in der Meta-, zum Hydroxyl in der Orthostellung sich befindet.

Ferner wurden noch Resorcin und Brenzcatechin in gleicher Weise wie Hydrochinon benzylirt. Vom Resorcin wurde in reinem Zustande nur das Dibenzylresorcin, C₆H₄(OC₇H₇)₂, in farblosen, bei 76° schmelzenden Tafeln gewonnen. Das Monobenzylresorcin konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden. Von Brenzcatechin wurde das Dibenzylderivat in gelblichen, bei 61° schmelzenden Nadeln, das Monobenzylderivat als eine mit Wasserdampf flüchtige Flüssigkeit erhalten.

Pinner.

Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin von J. Ossipoff (*Journ. pr. Chem.* 28, 447). Durch diese Notiz will sich der Verfasser die Untersuchung des Hopfenöls reserviren, welches nach den Angaben von Personne ein Gemisch eines Terpens, C₁₀H₁₆, und einer Sauerstoffverbindung, C₁₀H₁₆O, ist. Auf das durch Destillation des Lupulins mit Wasser gewonnene, mit kohlensaurem Kali, Natriumbisulfit und Chlorcalcium gereinigte Oel hat der Verfasser Brom, Schwefelsäure, Chromsäure und Natrium einwirken lassen und hofft über die Produkte demnächst berichten zu können.

Schotten.

Analytische Chemie.

Anwendung des Phenolphthaleins als Indicator von H. Beckurts (*Pharm. Centralh.* 1883, 333). So empfindlich das Phenolphthalein gegen die sogenannten fixen Basen ist, so wenig präcis reagirt dasselbe gegen Ammoniak. Bei der Titration einer Säure mit Ammoniak und umgekehrt ist der Uebergang von roth in farblos kein plötzlicher, und wenn Ammoniakflüssigkeit, welche mit Phenolphthalein versetzt ist, mit einer Säure allmählich neutralisirt wird, so ist die letzte Färbung verschwunden, ehe die Flüssigkeit die alkalische Re-

aktion verloren hat, wie sich durch Lakmus nachweisen lässt. Sonach ist Phenolphthalein zur Titration des Liquor ammonii caustici als Indicator nicht brauchbar.

Zur Anwendung des Phenacetolins als Indicator in der Alkalimetrie macht der Verfasser einige Mittheilungen, welche die Angaben von G. Lunge (*diese Berichte* XIV, 2603) bestätigen und nach welchen das Phenacetolin auch zur Titration von Ammoniak verwandt werden kann.

WIII.

Die Stickstoffbestimmung nach der Natronkalkmethode unter Anwendung von einer eisernen Verbrennungsröhre von Paul Wagner (*Chem. Zeit.* 7, 1475). Verfasser beschreibt die Vorzüge der Verbrennung in schmiedeiserner Röhre im Wasserstoffstrom.

Schortel.

Volumetrische Bestimmung der gebundenen salpetrigen Säure von Leonard P. Kinnicut und John U. Nef (*Amer. chem. Journ.* 5, 388). Die Verfasser lösen das Nitrit in Wasser und säuren erst dann mit Schwefelsäure an, wenn Permanganatlösung Rothfärbung bewirkt hat. Dann wird Ueberschuss von Permanganat zugegeben und derselbe zurücktitrirt, nachdem die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert worden ist.

Schortel.

Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure von Wildt (*Chem. Zeit.* 7, 1476). Verfasser beschreibt einen einfachen Apparat, welcher eine leichte Ausführung des Schlösing'schen Verfahrens mit sehr befriedigenden Resultaten gestattet. Der Zeichnung wegen muss auf das Original verwiesen werden.

Schortel.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat und den Einfluss gewisser Reagentien, welche bei der Trennung der Säure von den Basen verwendet werden von David Lindo (*Chem. News* 48, 217—221, 230—231, 239—243). Aus den zahlreichen in breitester Ausführung wiedergegebenen Versuchen mag erwähnenswerth sein, dass Ammoniumchlorid — Oxalat und Citrat — einen merklich lösenden Einfluss auf Magnesiumammoniumphosphat üben, welcher aber durch einen grösseren Ueberschuss von Magnesiummischung grösstentheils oder gänzlich aufgehoben wird.

Schortel.

Titration des Mangans durch übermanganssures Kali von C. Meincke (*Repert. anal. Chem.* 1883, 337). Die mit Zinkoxyd neutralisirte Manganchlorürlösung wird sammt Niederschlag zu einer Lösung von 25—30 g Zinksulfat, welche bereits mit einer abgemessenen, für die zu bestimmende Manganmenge mehr als ausreichende Permanganatlösung versetzt ist, in einen 500 ccm Kolben

in einzelnen Portionen eingegossen, der Kolben zur Marke gefüllt und ein aliquoter Theil der Flüssigkeit durch ein Asbestfilter filtrirt. Die Bestimmung des Permanganatüberschusses führt Verfasser nach der Methode Kessler's durch Antimonchlorürlösung aus. Schertel.

Ueber die Anwendung eines mit Bromdämpfen geschwängerten Luftstroms zur Fällung des Mangans von N. Wolff (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 520—522). Zur Analyse manganhaltiger Eisenerze wird empfohlen, für die Fällung des Eisens anstatt essigsauren Natrons, essigsaures Ammoniak anzuwenden, und dann das Mangan aus dem stark ammoniakalischen Filtrat durch Brom zu fällen. Man erhält so einen von fixem Alkali freien Manganniederschlag, der nach dem Glühen als Manganoxyduloxyd gewogen werden kann. Anstatt flüssigen Broms wendet der Verfasser einen mit Brom geschwängerten Luftstrom an. Ueber dabei zu beobachtende Vorsichtsmaassregeln siehe das Original. VII.

Ueber qualitative und quantitative Trennung des Wismuths vom Kupfer von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 495). Bei Gegenwart von Glycerin werden Kupfer- und Wismuthsalze durch Natronlauge gefällt, die Niederschläge aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Aus dieser Lösung wird durch Traubenzucker in der Kälte das Kupfer in einigen Stunden vollständig als Oxydul abgeschieden, während die alkalische Wismuthlösung keine Veränderung erleidet. Auf dieses Verhalten gründet der Verfasser eine Methode zur quantitativen Trennung von Kupfer und Wismuth. VIII.

Auffindung und Bestimmung von Zink und Blei in Eisenmineralien von A. Deros (*Compt. rend.* 97, 1068). Die eingehend beschriebene Methode beruht darauf, dass man die salzsaure Lösung des Minerals mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der Elektrolyse unterwirft und das an einem als negativer Pol dienenden kleinen Platinspatel niedergeschlagene Zink untersucht. Beim Blei wird das Mineral mit Salzsäure behandelt, durch ein Stückchen Cadmium das Blei niedergeschlagen und dann in Salpetersäure gelöst und elektrolitisch gefällt. Pinner.

Analyse eines neuen Bleiminerals von A. Sjögren (*Geolog. fören. förhandl.* VI, 12). Verfasser hat das von Nordenskjöld in der Långbangrube gefundene neue Bleimineral Ganomatit analysirt und die Zusammensetzung $2\left\{\begin{matrix} \text{PbO} \\ \text{CaO} \end{matrix}\right\} (\text{SiO}_2)_2$ gefunden. Hjelte

Untersuchung von Blutflecken auf Kleidern, welche gewaschen worden sind von C. Husson (*Compt. rend.* 97, 955). Verfasser schlägt vor, die verdächtigen Stellen eines gewaschenen Stoffes auf

Seife zu untersuchen, da Blutflecke vollständig nur unter Anwendung von Seife völlig entfernt werden können, und beschreibt die Methode dieser Untersuchung ausführlich.

Pinner.

Die Alkoholbestimmung bei Bieruntersuchungen nach der halymetrischen Methode von Kleinert (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 505—512). Nach der halymetrischen Methode beruht die quantitative Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile des Bieres — Alkohol, Extrakt, Kohlensäure und Wasser — hauptsächlich auf der Eigenschaft des Kochsalzes, sich bei jeder Temperatur zwischen 0—100° in einer gleich grossen Menge reinen Wassers aufzulösen. Verfasser hält auf Grund seiner Versuche die halymetrische Methode für unzuverlässig, besonders wenn man berücksichtigt, wie sehr die zu ermittelnden Zahlenwerthe ausserdem noch von der Beschaffenheit des zum Schütteln verwendeten Kochsalzes, von seinem Korn und Trockenheitszustande abhängig sind und welche Schwierigkeiten das Ablesen der ungelösten Salzmenge im Halymeter zuweilen bereitet. Die Methode hat einen mehr historischen, als praktischen Werth.

Proskauer.

Bestimmung der Essigsäure im Wein durch Destillation mit Wasserdämpfen von B. Landmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 516—519). Man treibt durch 50 ccm Wein, dem zur Vermeidung des blasigen Aufschäumens eine Messerspitze voll Tanninpulver zugesetzt worden ist, einen Strom von Wasserdampf, und condensirt durch einen Liebig'schen Kühler die Destillationsprodukte. Der Wein selbst wird durch eine Flamme auf seiner Siedetemperatur erhalten. Sobald 200 ccm Flüssigkeit übergangen sind, wird dieselbe in gewöhnlicher Weise als Essigsäure titrirt. Der vom Verfasser angewandte Apparat ist im Wesentlichen der nämliche, den man beim Destilliren mittelst Wasserdämpfen benutzt.

Proskauer.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Bier von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 532—534). Verfasser bestimmte in 22 verschiedenen Bieren den Alkoholgehalt mittelst Destillation und den Glyceringehalt nach der Methode, welche er für Süssweine beschrieben hatte (*diese Berichte* XVI, 1217). Obwohl das gewonnene Glycerin nicht vollkommen rein ist, so kann man bei Anwendung einer und derselben Untersuchungsmethode immerhin vergleichbare Resultate erzielen, die zu gewissen Schlussfolgerungen berechtigen. Das angewandte Verfahren ergab bei einem und demselben Bier nur Differenzen von $\pm 0,01 - 0,015$ pCt. — Verfasser bemerkt hierbei, dass man bei der Glycerinbestimmung nach der von Neubauer und ihm angegebenen Methode (*diese Berichte* XI, 2139) nur dann richtige und übereinstimmende Resultat erlangt, wenn der alkoholische Auszug der mit Kalk eingedampften Flüssigkeit

mit heissem 96procentigen Alkohol geschieht, und ist auch später der absolute Alkohol zuerst und dann erst der Aether, nicht aber direkt ein Gemisch von 1 Theil absoluten Alkohol und 1½ Theilen Aether zuzusetzen.

Das gegenseitige Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin schwankt in nicht sehr weiten Grenzen:

	Alkohol	Glycerin
Maximum	100	5.497 pCt.
Minimum	100	4.140 »
Mittel aus obigen Bieren	100	4.803 »

Obgleich drei vom Verfasser untersuchte englische Biere einen bedeutend höheren Alkoholgehalt, als unsere einheimischen Biere besaßen, wich doch das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin von dem bei unseren Bieren gefundenen nicht ab.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

H. Niewerth in Hannover. Darstellung von Aetzstrontian bzw. Strontianhydrat aus schwefelsaurem Strontian. (D. P. 24508 vom 7. November 1882.) Coelestin wird mit äquivalenten Mengen Kohle und Brauneisenstein gemengt und geglüht und das Glühprodukt mit Wasser ausgelaugt. Es entstehen Strontianhydrat und Schwefeleisen. Coelestin und Kohle können zunächst allein geglüht werden, das Glühprodukt wird dann ausgelaugt und die Lauge mit Eisenoxyd behandelt.

Oder man glüht zunächst Strontianit mit Kohle, dann das gebildete Schwefelstrontium nochmals mit Eisenoxyd und laugt dann aus. Endprodukte sind in allen drei Fällen Strontianhydrat und Schwefeleisen. An Stelle von Eisenoxyd soll auch Bleioxyd oder ein anderes Metalloxyd verwendbar sein.

Karl Stuckenberg in Dessau. Neuerungen an dem unter No. 15385 patentirten Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melassen und Syrupen. (D. P. 25218 vom 16. Mai 1883.) Zur Fällung des Zuckers aus der Melasse verwendet man auf 1 Molekül Zucker anstatt 3 nur 2 Moleküle Strontian und 1 Molekül des billigeren Natron- oder Kalihydrats. Es scheidet sich

dann das sich bildende Bistrontiumsaccharat ebenso vollkommen wie im ersteren Falle ab, da seine Unlöslichkeit nur durch die Gegenwart von Alkalien, gleichviel welcher Art, bedingt wird. Aus demselben Grunde scheidet sich der in den Abfalllaugen verbleibende Strontian, welcher bei dem früheren Verfahren nur durch Saturation mit Kohlensäure wiedergewonnen werden konnte, beim Erkalten fast vollständig aus. Man kann die Fällung des Strontians durch Kali oder Natron auch auf die Abfalllaugen vom früheren Verfahren anwenden.

Emile Lombard de Bouquet in Marseille. Gewinnung von Bi- und Tricalciumphosphat aus Phosphatlösungen durch Fällung mit Calciumsulphhydrat. (D. P. 25151 vom 5. Juni 1883.) In die salzsaure Phosphatlösung lässt man die Calciumsulphhydratlösung in feinen Strahlen einströmen; es entsteht sofort ein weisslicher Niederschlag von Bicalciumphosphat, während der Schwefelwasserstoff frei wird. Zur Darstellung von Tricalciumphosphat setzt man Sulphhydratlösung bis zur freien alkalischen Reaktion zu. Das Calciumsulphhydrat kann man vortheilhaft aus den Rückständen des Leblanc'schen Sodaprocesses gewinnen.

Carl Scheibler in Berlin. Vorbereitung der Schlacken vom Thomas'schen Entphosphorungsverfahren behufs Zerlegung derselben in Erdphosphate und manganreiche Eisenoxyde. (D. P. 25020 vom 10. Mai 1883.) Um die Entphosphorungsschlacken in Pulverform zu bringen, werden dieselben in Stücken geröstet, wobei die Oxydule des Eisens und Mangans in Oxyde, bezw. Oxydoxydule übergeführt werden, und diese Stücke werden der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf unterworfen. Infolge der Bildung von Kalkhydrat zerfallen die gerösteten Schlackenstücke in ein äusserst feines Pulver.

Emil Heusser in Dürkheim, Rheinpfalz. Darstellung niedrig siedender und hochsiedender Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Chlor und Salzsäure, bezw. von Chlorzink und Salzsäure auf die bei der trockenen Destillation der Steinkohlen oder eines Gemisches von Steinkohlen mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheerölen entstehenden Oele. (D. P. 24758 vom 7. Januar 1883.) Zur Gewinnung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe werden Steinkohlen der trockenen Destillation unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlorgas und Salzsäuredampf unterworfen, indem man die Steinkohlen in Retorten, ähnlich den Gasretorten, erhitzt und von Beginn des Heizens so lange Chlorgas und Salzsäuredampf in die Retorte leitet, bis sich keine condensirbaren Gase mehr entwickeln. Zur Gewinnung hochsiedender

Kohlenwasserstoffe unterwirft man ein Gemenge von Steinkohlen und Rohchlorzink, oder von Steinkohlen mit Steinkohlentheeröl und Chlorzink unter gleichzeitiger Einwirkung von Salzsäuredämpfen der trockenen Destillation in derselben Weise wie oben.

John Jameson in Newcastle-upon-Tyne. Fabrikation von Coks. (D. P. 24915 vom 24. October 1882.) Nach Beendigung der eigentlichen Vercokung werden behufs Vermehrung der Härte der erzeugten Coks flüssige, dampf- oder gasförmige Kohlenwasserstoffe von aussen durch die glühende Coksmasse gepresst.

J. Hemmerling in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung von Cementfliesen und dergl. mit farbiger Deckschicht. (D. P. 25243 vom 22. Mai 1883.) Die zur Färbung benutzten Mineralfarben werden mit Wasserglaslösung gemischt und nach eingetretener Erhärtung pulverisirt. Dieses Pulver wird mit Hochofenschlackenmehl gemengt, mit Wasserglaslösung versetzt und mittelst Walzen innig durchgeknetet. Der so erhaltene Teig wird nun zur Herstellung der Deckschicht benutzt, indem man ihn zunächst in dünner Schicht in die Form füllt. Der übrige Theil der Form wird dann mit einer Mischung aus Cement und Schlackensand oder Kieselsand gefüllt, worauf der Forminhalt durch Pressen oder Stampfen verdichtet wird. Nach dem Abbinden werden die aus der Form genommenen Fliesen in Wasserglaslösung getaucht, hierauf längere Zeit in Wasser eingelegt und schliesslich nach dem Trocknen nochmals mit Wasserglaslösung überzogen.

Edward Vincent Gardner in London. Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 25239 vom 19. August 1883.) Das metallische Blei wird mit Graphit, Kohle, Coks, Platin oder einem anderen in Bezug auf Blei elektronegativen Körper in einer Lösung von essigsaurem Blei oder Essigsäure und Salpetersäure erwärmt. Die entstandenen basischen Bleisalze werden dann herausgenommen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird so lange benutzt, als noch Bleioxyd gebildet werden kann. Oder das wie oben vorbereitete Blei kommt in eine Zersetzungskammer, welche durch Dampf auf 50° erwärmt wird. Dann werden Dämpfe von Essigsäure mit Salpetersäure eingeleitet, wobei die Temperatur zwischen 43 und 52° gehalten wird. Mit den Dämpfen kann auch Luft oder Ozon eingeführt werden, oder Ozon im Innern der Kammer erzeugt werden. In einer zweiten Periode wird bei 50 bis 57° Kohlensäure eingeleitet, dann wieder Essigsäure- und Salpetersäuredämpfe u. s. w., bis das Blei in Bleiweiss umgewandelt ist. Die Säuredämpfe werden zugeführt, indem man Luft über die erwärmten Säuren streichen lässt. Aehnlich geschieht es mit der Kohlensäure.

S. H. Cohn in Wörlitz. Herstellung von Ockerfarben durch Nuanciren von Chromgelb mit Schwefelwasserstoff.

(D. P. 25143 vom 6. April 1883.) Ein Gemenge von Chlorblei und Bleioxyd wird mit etwas Salpetersäure, Alaun und Kaliumbichromat versetzt. Unter Umrühren wird dem mit Wasser angerührten Brei Schwefelwasserstoff zugeführt, wodurch man jede Nuance vom hellsten Ockergelb bis zu Umbra erzeugen kann.

Hugo Köhler in Dresden. Darstellung von Nitrosophenolen mittelst Metallnitriten. (D. P. 25467 vom 31. Mai 1883.) Bei den bisherigen Darstellungsmethoden der Nitrosophenole durch Natriumnitrit und Essigsäure oder durch Nitrosylsulfat bzw. Nitrosylchlorid veranlasst die frei werdende salpetrige Säure die Bildung bedeutender Mengen harziger Nebenprodukte. Das Auftreten derselben wird verhindert, wenn man Nitrite anwendet, welche durch die Phenole selbst zerlegt werden. Statt dieser kann man vortheilhafter Gemische von Kalium- oder Natriumnitrit mit löslichen Metallsalzen (z. B. Kupfer- oder Zinkvitriol) in äquivalenten Mengen verwenden.

Die bei dieser Reaktion in Betracht kommenden Nitrite sind diejenigen aller Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und der alkalischen Erden.

Die angeführte Reaktion findet andererseits Anwendung auf die einwerthigen Phenole, ausgenommen diejenigen, deren Parastellung besetzt ist, auf die zweiwerthigen Phenole, mit Ausnahme des Hydrochinons, auf die dreiwertigen Phenole und auf das Alpha- und Beta-Naphtol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung schwefelhaltiger Basen aus Nitrosodimethylanilin bzw. Nitrosodiäthylanilin. (D. P. 25240 vom 2. Mai 1883.) Dimethylanilin wird in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt. Man fügt dann zu der ganzen Reaktionsmasse Schwefelammonium im Ueberschuss, erwärmt im Wasserbade und filtrirt von den harzartigen, widrig riechenden, schwefelhaltigen Basen ab. Diese werden in blaue Farbstoffe umgewandelt.

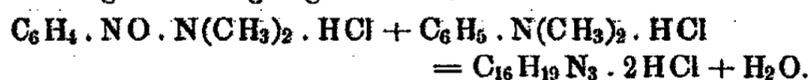
A. Bernthsen in Heidelberg. Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe. (D. P. 25150 vom 29. Mai 1883.) Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250—300° erhält man unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thiodiphenylamin, einen gelblich weissen krystallisirbaren in Alkohol, Eisessig, Benzol löslichen Körper. Derselbe wird nitriert und dann reducirt. Die Leukobase wird nach Zusatz von Eisenchlorid in einen violetten Farbstoff umgewandelt, der durch Einführung von Alkoholradicalen Farbstoffe von blavioletter bis blaugrüner Nuance liefert.

Richard Möhlau in Dresden. Darstellung aromatischer Diazoverbindungen. (D. P. 25146 vom 9. Mai 1883.) Das Verfahren der Diazotirung beruht auf der Thatsache, dass die salpetersauren Salze

primärer aromatischer Basen bei Gegenwart von Zinkstaub und einer Säure, z. B. Salpetersäure, in Diazverbindungen übergehen.

Richard Möhlau in Dresden. Darstellung orangerother Farbstoffe und Umwandlung derselben in blaue schwefelhaltige Farbstoffe. (D. P. 25828 vom 28. Juni 1883.) Die orangerothern Farbstoffe werden durch Einwirkung der salzsauren Salze der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine in concentrirter salzsaurer Lösung auf die salzsauren Salze tertiärer aromatischer Amine erhalten.

Z. B. 14 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin und 8.5 kg Dimethylanilin werden unter Erwärmen in 45 kg Salzsäure von 1.16 spec. Gewicht gelöst. In der klaren gelben Lösung tritt bei 100° C. eine lebhafte Reaction ein. Durch Hinzufügen von Wasser wird der gebildete Farbstoff (Rubifuscin) theilweise abgeschieden. Seine vollständige Fällung gelingt durch partielle Neutralisation der Säure mittelst eines Alkalis. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wird er entweder in orangerothern feinen Nadeln oder in ausgebildeten goldglänzenden, braunrothen Prismen erhalten.



Zur Bildung der blauen Farbstoffe wird die saure wässrige Lösung des Rubifuscins mit irgend einem Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, bis zur vollständigen Umwandlung in einen Leukokörper behandelt. Das in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigte Product wird hierauf mit Eisenchloridlösung oxydirt und der gebildete blaue Farbstoff nach dem Sättigen der Lösung mit Kochsalz durch Chlorzink gefällt.

Eduard Neumann in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Cement-Leinöl-Firnisses. (D. P. 25139 vom 15. März 1883.) Portland-Cement wird mit Kalilauge angerührt. Die Lauge wird nach der Trennung von dem Unlöslichen mit Leinöl und Harz gekocht unter Zusatz von Kalilauge. Zur vollständigen Verseifung wird nach etwas Alkohol und Ammoniak zugesetzt. Dann wird die Masse mit einer Lösung von Alaun und Kaliumbichromat erwärmt. Beim Eintrocknen des Firnisses bildet palmitinsäure Thonerde den unlöslichen Ueberzug.

E. G. Thenn in München. Verfahren zur Herstellung wetterfester Maueranstrichfarben. (D. P. 25137 vom 4. März 1883.) Es wird ein trocknes Pulver aus 20 Theilen kieselurem Kali, 10 Theilen Feldspath, 27 Theilen gefälltem Kieselsäurehydrat, 9 Theilen Kryolith, 15 Theilen natürliche, durch Kali leicht angreifbare Kieselerde beziehungsweise Silicate, 19 Theilen krystallinischem, kohlensauren Kalk und 50 Theilen Erdfarbe hergestellt. Zur Be-

nutzung wird das Pulver mit dickem Aetzkalkbrei angerührt und nach dem Trocknen mit Wasser oder auch mit Kaliwasserglaslösung bestrichen.

R. Haunan und J. Miller in Glasgow. Explosiv- und pyrotechnische Stoffe. (Engl. P. 5324 vom 8. November 1882.) Blutlaugensalz, Salpeter und Kaliumchlorat werden gelöst und mit Kohlenpulver gemischt. Das Wasser wird verdampft und die Stoffe werden dann durch Zumischung von Paraffin oder Harzen zusammengehalten. Das Paraffin wird geschmolzen oder in Benzol gelöst angewendet. Die Masse wird in beliebige Formen gebracht, auch kann Papier damit bestrichen werden.

Henry Gerner in New-York. Verarbeitung von Kautschuk, Guttapercha und ähnlichen Harzen. (D. P. 24870 vom 7. Januar 1883.) Um gute Hartgummimischungen zu erhalten, werden auf jedes Kilogramm Schwefel, welches dem Kautschuk bei der Vulkanisation zugesetzt wird, $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ kg Kampher und für Weichgummimischungen 1—2 kg Kampher hinzugefügt. Auch ist der Zusatz von Senfsamen-, Mohnsamen- oder Leinsamenmehl, welches sorgfältig von seinen Hülsen geschieden ist, sowie der Zusatz von Kauriharz zu Mischungen von Gummi oder Guttapercha, Schwefel oder Kampher patentirt.

Wilhelm Teltscher in Breslau. Herstellung von sogen. Champagnerbier. (D. P. 25195 vom 6. Mai 1883.) Untergähriges, lagerreifes und Kräusenbier wird gemischt und auf Flaschen gebracht, mit dem Kork nach unten, unter zeitweiligem Schütteln etwa 14 Tage der Gährung überlassen und nach dieser Zeit nach Art der Champagnerfabrikation von der Hefe befreit.

Louis Mecus und B. Heinzelmänn in Wynegkem. Behandlung von Schlempe unter Hochdruck. (D. P. 25194 vom 18. April 1883.) Erhitzt man die Schlempe in geschlossenen Gefäßen unter hohem Druck, so werden die suspendirten und theilweise auch die gelösten Kleberstoffe, welche wegen ihrer zähen und schleimigen Beschaffenheit beim Filtriren der Schlempe die Filter verstopfen, coagulirt, und man kann nun die Filtration ohne Schwierigkeit ausführen. Das Erhitzen unter Druck lässt sich durch einfaches Kochen, auch wenn dasselbe lange Zeit dauert, nicht ersetzen.

Georg Downie in Salinas City, Californien. Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung. (D. P. 25119 vom 9. Mai 1883.) Bestandtheile von Eucalyptus globulus werden roh oder als Aufguss oder Decoct entweder dem Kesselspeisewasser zugemischt, ehe dasselbe in den Kessel gelangt, oder direct in das Innere des Kessels gebracht.

General-Versammlung vom 21. December 1883.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienene Versammlung, an der sich auch ein auswärtiges Mitglied, Hr. C. Loring Jackson aus Cambridge U. S. A., bethelligt, und macht alsdann, wie herkömmlich, Mittheilung über die Zahl der Mitglieder, sowie über die Verhandlungen der Gesellschaft.

Wenn eine grosse Mitgliederzahl als Maassstab für das Gedeihen eines Vereines gelten dürfe, so könne an der Blüthe der Deutschen chemischen Gesellschaft nicht gezweifelt werden. Wie aus folgender statistischen Zusammenstellung erhelle, habe die Gesellschaft im verflossenen Jahre wiederum erheblich zugenommen, nämlich um 210 Mitglieder, während die Zunahme im Vorjahre nur 123 betragen habe.

Die Gesellschaft zählte am

	17. December 1881	20. December 1882	20. December 1883
Ehrenmitglieder	13	16	16
Ordentliche Mitglieder	2093	2248	2357
Ausserordentliche Mitglieder . . .	278	263	364
	2384	2527	2737

Nach den bis zum 20. December c. bei dem Secretariate eingelaufenen Meldungen hat die Gesellschaft im laufenden Jahre den Verlust folgender Mitglieder zu beklagen:

Dr. M. Faudel, Stuppach bei Gloggnitz.
 Dr. L. Gleichmann, Derenburg.
 Dr. R. Hercher, Biebrich a./R.
 Dr. C. Herzog, Wilhelmsthal bei Oppeln.
 Prof. Dr. Vincenz Kletzinsky, Wien.
 Eugen Krause, Berlin.
 Dr. Carl Reimer, Berlin.
 M. Zieger, Freiburg i./B.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Dahingegangenen zu ehren.

Die Zahl der vor der Gesellschaft gelesenen Abhandlungen ist etwas geringer als im Vorjahre, aber grösser als im Jahre 1881.

	1881	1882	1883
Originalmittheilungen	513	558	535

Von diesen 535 Abhandlungen sind der Publications-Commission von der Redaction nicht weniger als 45 zur Begutachtung vorgelegt worden.

Diese hat 18 Abhandlungen als zur Aufnahme in die »Berichte« nicht geeignet erachtet; 10 Abhandlungen wurden den Autoren zur Kürzung bez. Aenderung wieder zugestellt. 6 Autoren haben die gewünschte Aenderung ausgeführt, so dass der Aufnahme ihrer Abhandlungen in die »Berichte« kein Hinderniss mehr im Wege stand.

Aus den folgenden Tabellen erhellt die Seitenzahl der diesjährigen Berichte sowie die Zahl der in denselben veröffentlichten Referate im Vergleich mit den beiden Vorjahren:

	1881	1882	1883
Seitenzahl der Jahrgänge	2866	3126	3101 *)

Zahl der Referate	1881	1882	1883
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	310	308	330
Organische Chemie	429	346	499
Physiologische Chemie	158	154	143
Analytische Chemie	292	278	204
	1189	1086	1176

Diese Zahlen bezeugen zur Genüge, dass die wissenschaftliche Arbeit der Gesellschaft nicht abgenommen habe. Die Berichte seien in der That zu solcher Dickleibigkeit angeschwollen, dass der Vorstand beschlossen habe, durch Abtrennung der Referate, vom Anfang des Jahres 1884 an, die Berichte in drei Bänden zu veröffentlichen.

Zu anderweitigen Aufgaben übergehend, welchen die Thätigkeit der Gesellschaft gewidmet gewesen sei, freut sich der Vorsitzende, von der Vollendung eines Werkes Mittheilung machen zu können, welches seit einer Reihe von Jahren das Interesse des Vereins in Anspruch genommen habe. In seiner Sitzung vom 12. Mai 1873, bald nach dem

*) Exclusive des Registers.

am 18. April erfolgten Tode Liebig's, hat der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft die Schüler, Freunde und Fachgenossen des grossen Forschers aufgefordert, sich zur Errichtung eines des Mannes würdigen Denkmals zu vereinigen und gleichzeitig ein aus den HHrn. C. A. Martius, C. Scheibler und dem Redner bestehendes Comité mit den zu diesem Behufe nöthigen Schritte betraut.

Er brauche hier auf die eigenthümliche Entwicklung dieser Angelegenheit nicht mehr einzugehen, da der Vorstand es sich stets habe angelegen sein lassen, die Gesellschaft *au courant* der Sachlage zu halten.¹⁾ Es werde genügen, darauf hinzuweisen, dass die Executiv-Commission nach zehnjährigen Bemühungen und noch manchen schweren Zwischenfällen, welche in dem nicht genug zu beklagenden Tode des Künstlers gipfelten, endlich so glücklich gewesen sei, die Arbeit zu einem erwünschten Abschluss zu bringen. Am 6. August d. J. hat die feierliche Enthüllung des Denkmals in München stattgefunden, über dessen Verlauf diese Berichte eine weitere Mittheilung bringen werden. Hier möge nur noch erwähnt werden, dass der Vorstand der Gesellschaft, dem Vorschlage unseres Ehrenmitgliedes Hrn. H. Kopp zu Heidelberg entsprechend, in einer am heutigen Abend *ad hoc* zusammengetretenen Sitzung beschlossen hat, dieser Mittheilung eine Abbildung des Liebig-Denkmals in Lichtdruck beizugeben. Mit der Herstellung dieses Bildes beabsichtige man die berühmte artistische Anstalt von Friedr. Bruckmann in München zu betrauen.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, liege ihm die schmerzliche Pflicht ob, eines traurigen Nachspiels, welches die Enthüllungsfeier des Liebig-Denkmals gefunden habe, zu gedenken. Die Mitglieder der chemischen Gesellschaft haben mit Entrüstung Kenntniss von der frevelhaften Verunglimpfung genommen, welche das kaum errichtete Denkmal von ruchloser Hand erfahren hat. Die Flecken wurden zuerst am Morgen des 6. November bemerkt, das Bubenstück ist daher wohl in der Nacht vom 5. auf den 6. verübt worden. Nach einem vergeblichen Versuche der städtischen Baubeamten die Flecke durch Abwaschungen zu entfernen, sind am 9. November die HHrn. Baeyer,

¹⁾ Sitzungs-Protocolle der Gesellschaft vom Mai 28, Juni 9 und 14 1873, Juli 27 1874, Juli 10 und 24, November 13 1876, März 26, Mai 28 und Juli 23 1877, Juni 24 1878 und Juni 25 1880 sowie ferner Protocolle der Generalversammlungen vom December 14 1873, December 19 1874, December 21 1875, December 19 1878, December 22 1880, December 17 1881 und December 20 1882. Eine Zusammenstellung aller dieser Protocolle findet sich in der Brochüre: Die Aufstellung der Statue Liebig's an den beiden Stätten seiner Wirksamkeit München und Giessen. Bericht der Executiv-Commission an das General-Comité, erstattet am 1. Juli 1883.

von Pettenkofer und Zimmermann von dem Magistrat mit der Aufgabe betraut worden, die Reinigung des Denkmals zu versuchen. Die chemische Analyse wies alsbald nach, dass die Flecke mit einer Lösung von Silbernitrat hervorgebracht worden waren, welcher man wahrscheinlich etwas Kaliumpermanganat zugesetzt hatte. Wenigstens liessen sich neben dem Silber Spuren von Mangan in den Flecken erkennen. Nachdem man die Natur der Flecke festgestellt hatte, war natürlich auch der Weg angedeutet, auf welchem die Entfernung derselben erhofft werden durfte. Versuche, von der Commission mit Stücken des Marmorblocks angestellt, aus welchem die Liebigstatue gemeisselt worden war, liessen denn auch bald eine einfache Methode finden, mit Hilfe deren man durch Silberlösung auf dem Marmor hervorgebrachte Färbungen entfernen konnte. Redner sagt, er wolle auf diese Methode hier nicht näher eingehen, da eine ausführliche Mittheilung über dieselbe an die Gesellschaft in Kürze bevorstehe. Einige Schwierigkeiten seien zumal durch den Umstand erwachsen, dass zwischen Verübung des Frevels und Auffindung des Verfahrens eine Reihe von Tagen verstrichen sei, die Silberlösung mithin Zeit gehabt habe, ein paar Millimeter tief in den Marmor einzudringen.

Ueber die Art, wie die Flecke hervorgebracht worden, seien sehr verschiedene Ansichten geäussert. Einige glaubten, dass sich der Uebelthäter eines Pinsels, andere, dass er sich einer Spritze bedient habe. Wie ihm Hr. von Pettenkofer mitgetheilt, sei es wahrscheinlicher, dass die Flecken, — *horribile dictu* etwa 300 an der Zahl, — von dem Frevler, der zu diesem Behufe auf den Sockel gestiegen sein müsse, mit den Fingern gemacht worden seien. Ein auf dem Sockel stehender Mann von mittlerer Grösse könne alle Flecke mit der Hand erreichen.

Der Vorsitzende freut sich, der Versammlung mittheilen zu können, dass nach Berichten, welche er kürzlich sowohl von Hrn. Baeyer als auch von Hrn. von Pettenkofer erhalten habe, die Reinigung des Denkmals vollkommen gelungen sei, und dass schon in wenigen Tagen die Bretterbude, welche, um die Arbeiten der Commission bei dieser Jahreszeit zu ermöglichen, um das Denkmal erbaut worden sei, verschwinden werde.

Leider seien bisher alle Bemühungen, des Missethätters habhaft zu werden, fruchtlos gewesen. Trotz des von der Behörde in München alsbald ausgesetzten Preises von 1000 M., trotz des, wie bekannt von der Gesellschaft gebotenen Preises von derselben Höhe, fehle bis jetzt jeder Anhaltspunkt. Indessen gebe man die Hoffnung nicht auf, den Urheber des Frevels schliesslich zu entdecken und zur Bestrafung zu bringen.

Im Anschluss an die Mittheilung über die glückliche Wiederherstellung des Liebig-Denkmal macht Hr. Eug. Sell den Vorschlag, den HHrn. Baeyer, von Pettenkofer und Zimmermann den Dank der Gesellschaft für ihre erfolgreichen Bemühungen auszusprechen. Der Vorschlag wird einstimmig angenommen.

Noch, führt der Vorsitzende fort, werde die Versammlung mit Interesse Kenntniss von der finanziellen Lage nehmen, in welcher die Executiv-Commission nach Ausführung des Denkmals in München verblieben sei. Nach Bestreitung aller Kosten, welche Bestellung von Modellen, Preisausschreibung, Concurrenz, Doppeltransport der Modelle nach Berlin und München u. s. w. verursachten, sowie nach Zahlung des mit Wagnmüller vereinbarten Honorars von 91 000 M. an dessen Erben, sei noch die Summe von 72 000 M. für das Denkmal in Giessen übrig.

Ein so ganz unerwartet günstiges Ergebniss sei nur durch die sorgfältige Verwaltung möglich gewesen, welche die für die Denkmäler gesammelten Fonds Seitens des Münchener Schatzmeisters Hrn. Rudolf Oldenbourgs, sowie der Bankhäuser Guggenheimer & Co., und Merck, Finck & Co. in München, endlich des Bankhauses Robert Warschauer & Co. in Berlin, in dessen Händen der grössere Theil derselben niedergelegt gewesen sei, gefunden habe. Alle diejenigen, welche der Denkmalangelegenheit ihr Interesse geschenkt hätten, seien den Genannten zu bestem Dank verpflichtet, zumal aber auch dem ersten Beamten des Hauses Warschauer, Herrn Alexander, zu dessen Ressort die Verwaltung des Denkmalfonds gehöre.

Angesichts so günstig gestalteter finanzieller Verhältnisse, werde es die Versammlung nicht Wunder nehmen, dass bei der Einwohnerschaft der Stadt Giessen ehrgeizige Wünsche bezüglich des daselbst zu errichtenden Denkmals erwacht seien. Dort sei ebenfalls noch ein Fond von etwa 8000 M. gesammelt worden, welcher sich bei gelinder Anstrengung wohl noch werde vermehren lassen. Rechnet man die in den nächsten Jahren noch fällig werdenden Zinsen hinzu, so werde schliesslich für das Denkmal in Giessen eine ebenso grosse Summe zur Verfügung stehen, wie sie für das Münchener Monument zur Verwendung gekommen sei. Unter diesen Umständen sei von dem Localcomité in Giessen der Wunsch ausgesprochen worden, man wolle von dem Gedanken einer Bronze-Reproduction der Wagnmüller'schen Statue, welcher ja doch in erster Linie aus finanziellen Betrachtungen entsprungen sei, Abstand nehmen und in Giessen ein selbstständiges Denkmal errichten, durch welches Liebig in dem Alter, in dem er an der dortigen Universität gewirkt habe, zur Anschauung gebracht werde. Als Stätte für die Aufstellung des Denkmals sei von dem Localcomité der Platz vor der neuen Aula in Vorschlag gebracht worden. Was

das Material anlange, so halte man nach wie vor an einer Bronze-statue fest. Dies das Stadium, in welchem sich diese Angelegenheit befinde. Die Executiv-Commission, welcher die Wünsche des Giesse-ner Localcomités unterbreitet worden seien, werde in den nächsten Tagen in dieser Sache Beschluss zu fassen haben.

Nöch liege es ihm ob, kurz über den Stand einer anderen Denk-malangelegenheit zu berichten, in welcher von der deutschen chemi-schen Gesellschaft die Initiative ergriffen worden sei. Er brauche nicht daran zu erinnern, dass der Vorstand der Gesellschaft zu Anfange dieses Jahres einen Aufruf zu einem Denkmal für Friedrich Wöhler erlassen hat. Die Versammlung werde aber mit Genugthuung erfahren, dass dem Aufrufe bereits in erfreulicher Weise Folge geleistet worden sei. Bei dem Schatzmeister der Gesellschaft Herrn J. F. Holtz sei die Summe von 6193 M. eingezahlt worden, während laut einer Mittheilung des Herrn Universitäts-Quästors Dr. Pauer in Göttingen 1013.28 M. eingelaufen seien, so dass die Summe von 7206.28 M. für die Errichtung des Denkmals in Göttingen zur Verfügung stehe. Es bedürfe keiner besonderen Erwähnung, dass man mit dieser Summe noch kein Denkmal errichten könne, selbst wenn man sich auf eine einfache Portraitstatue beschränken wolle. Er lebe daher der frohen Hoffnung, dass Wöhler's Freunde und Schüler ihren Eifer ver-doppeln würden, so dass sich in der nächsten General-Versammlung erfreuliche Mittheilung über den Fortschritt dieser Angelegenheit werde geben lassen.

Hr. Pinner macht auf die grossen Ausgaben aufmerksam, welche der Gesellschaft durch die theilweise sehr hohen Portosätze für die ins Ausland gehenden Berichte erwachse. In einigen Fällen werde der Beitrag im Ausland wohnender Mitglieder nahezu von den Kosten verschlungen, welche die Uebersendung der Berichte veranlasse. Er glaube, es liege im Interesse der Gesellschaft, die auswärtigen Mit-glieder zu einer Entschädigung heranzuziehen.

Der Vorsitzende bestätigt, dass die durch Journalsendungen ins Ausland erwachsenden Kosten sehr erhebliche seien. Die Angelegen-heit sei kürzlich im Vorstande mehrfach zur Sprache gekommen und er habe zu dem Ende einige genauere Erkundigungen eingezogen. Die Zahl der im Auslande wohnenden Mitglieder der Gesellschaft sei in der That eine sehr grosse. Von den in der letzten Mitglieder-liste verzeichneten ordentlichen und ausserordentlichen 2391 Mit-gliedern wohnen 1543 *) im deutsch-österreichischen Postverbände und

*)	Deutsches Reich	1368
	Oesterreich-Ungarn	175
		<u>1543.</u>

848 *) im Auslande. Nach einer Mittheilung der Buchhandlung betragen die Versandkosten der in diesem Jahre erschienenen 17 Hefte nach Deutschland-Oesterreich M. 2.65, nach den Staaten des Weltpostvereins M. 5.15. Die Versandkosten eines einzigen nach Australien gehenden Exemplares beziffern sich sogar auf M. 10.30. Von diesem abgesehen, stellen sich die Mehrkosten der Versendung nach den Staaten des Weltpostvereins auf M. 2.35, wodurch der Gesellschaft eine Ausgabe von $847 \times 2.35 = \text{M. } 1990.45$ erwachse. Würde man von den auswärtigen Mitgliedern verlangen, dass sie die Gesellschaft für die durch Versendung nach dem Ausland bedingte Mehrausgabe schadlos halte, so würde sich die Ersparniss auf etwa 2000 Mark beziffern. Die Möglichkeit einer solchen Ersparniss sei im Auge zu behalten. Er glaube aber, dass die Finanzen der Gesellschaft im Augenblick eine solche Inanspruchnahme der auswärtigen Mitglieder nicht erheische. Ueberdies könne die heutige Generalversammlung die Frage nur akademisch behandeln, da die Auflage eines theilweisen Portoersatzes eine Abänderung der Statuten involvire, welche nur auf dem von den Statuten vorgeschriebenen Wege erst in der nächstjährigen General-Versammlung bewerkstelligt werden könne.

Die Versammlung widmet sich nunmehr den geschäftlichen Aufgaben des Abends.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. J. Biedermann, B. Genz, L. Landshoff und P. J. Meyer ernannt.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 60 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft.

Für die Wahl des Hrn. Wolcott Gibbs in Cambridge, U. S. A., zum Ehrenmitgliede sind 173 gültige Stimmzettel von aussen eingesandt worden.

Hr. Wolcott Gibbs wird mit 219 von 224 abgegebenen Stimmen zum Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft erwählt.

*)	England	184
	America	145
	Schweiz	144
	Russland	99
	Holland	77
	Frankreich	69
	Italien	47
	Schweden	24
	Belgien	10
	Uebrigc Länder	49

848.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1884 liefert das nachstehende Ergebnis:

Vorstand für 1884.

Präsident:

E. Erlenmeyer.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann.	H. Landolt.
L. v. Babo.	A. Lieben.

Schriftführer:

A. Pinner.	F. Tiemann.
------------	-------------

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell.	O. Döbner.
------------	------------

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	H. Hübner.
A. Bannow.	R. Schmitt.
A. Geyger.	B. Tollens.
H. Wichelhaus.	W. v. Miller.
C. A. Martius.	W. Königs.
C. Scheibler.	A. Clemm.
E. Salkowski.	G. Lunge.
C. Liebermann.	A. Ladenburg.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister erstatteten, im Folgenden abgedruckten, finanziellen Jahresberichtes sind schon vorher die HHrn. M. Grodzki, K. Keferstein und S. Pfaff ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. K. Keferstein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig befunden und dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Der Vorsitzende dankt dem Schatzmeister für die vortreffliche Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft, ebenso auch den Revisoren und Scrutatoren für die der Gesellschaft während des Abends geleisteten Dienste. Die Versammlung erhebt sich auf Antrag des Hrn. B. Genz, um dem Präsidium für die Führung der Geschäfte im Jahre 1883 zu danken.

Schluss der General-Versammlung 10¹/₂ Uhr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.





Jahres-
der Kasse der „Deutschen“

	M	S	M	S
Cassabestand am 20. December 1882	25	00
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
No. 80—84 von 5 Mitgliedern à M 300. M 1,500.00				
Jährliche Beiträge pro 1883:				
vom 20. December 1882 bis zum 21. December 1883 - 49,800.00				
Jährliche Beiträge pro 1882:				
vom 20. December 1882 bis zum 21. December 1883 - 700.00				
Zinsen pro 1883 auf das Gesellschafts-				
Vermögen	52,000	00		
Diverse:				
verkaufte Generalregister M 180.00				
verkaufte einzelne Hefte - 22.50				
zurückvergütete Uebersetzungskosten - 93.60				
Coursgewinn auf fremde Valuten . - 13.85				
	309	95		
Gesamt - Einnahme			55,440	45
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 3,000 Berliner 4 ⁰ / ₁₀₀ Stadtoobligationen	3,054	00		
- 3,000 Berliner 4 ⁰ / ₁₀₀ Pfandbriefe	5,982	75		
- 3,300 3 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀₀ Prior.-Oblig. d. Berg.-Märk. Bahn)				
- 15,000 Berliner 4 ⁰ / ₁₀₀ Pfandbriefe	15,227	75	24,214	50
Summa			79,679	95

Vermögens-Aufstellung am 21. December 1883.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	181	40
Werthpapiere (Börsencours vom 19. December 1883):				
M 3,000 3 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀₀ Priorit.-Oblig. der Borg.				
Märkischen Eisenbahn à 94.50	2,835	00		
- 3,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀₀ Priorit.-Oblig. der Ober-				
schles. Eisenbahn à 103.00	3,090	00		
- 54,000 4 ⁰ / ₁₀₀ Berliner Pfandbriefe à 100.80	54,432	00		
- 3,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀₀ do. à 105.10	3,153	00		
			63,510	00
Summa			63,691	40

Berlin, den 21. December 1883.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.



Abschluss.
Chemischen Gesellschaft“ pro 1883.

		M	S	M	S
Ausgaben.					
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	M 22,287.95				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 10,918.00	33,155	95		
Honorare:					
für den Gehülfen der Redaction	- 2,250.00				
für Ordnon der Referate	- 2,000.00				
für Patentberichte pro 1883	- 340.00				
für gelieferte Referate	- 2,202.05				
für das Register pro 1882	- 1,150.00	7,942	05		
Diverse Auslagen:					
für die Bibliothek	- 1,486.70				
für die Redaction	- 3,201.85				
für das Secretariat	- 883.00				
für die Casse	- 1,278.05				
für Photographieen	- 1,091.50	7,941	10		
Gesamt-Ausgabe				49,039	10
Ferner wurden der Kasse entzogen durch An- kauf von:					
M 30,000 Berliner 4 ^o / _o Pfandbriefe				30,459	45
Cassenbestand am 21. December 1883				181	40
Summa				79,679	95

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 21. December 1883.

Max Grodzki.

Karl Keferstein.

Dr. S. Pfaff.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1883 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Albert, Heinr., Chem. Fabrik, Biebrich.
 Alessio, P. Alessi, Prof. R., Instituto tecnico, Messina.
 Altmann, Dr. P., Wriezen.
 Archbold, Dr. Geo., Oswego N. Y., c. o. Oswego Starch Factory.
 Arnold, Dr. Carl, Répétitor d. Chemie u. Pharmacie a. d. Kgl. Thierarznei-Schule, Hannover.
 Aschmann, F. T., Westmiddlessex, Mercer & Co., Pensylvania.
 Baerwald, C., Moritzstr. 20, Berlin S.
 Baessler, Arthur, Neue Wilhelmstr. 1a, Berlin NW.
 Basler, Dr. Ad., Ludwigshafen a./Rh.
 Baur, Dr. H. vom, Markthallen E I, Berlin NW.
 Beck, Paul, Dorotheenstr. 83, Berlin NW.
 Becker, Dr. Heinr., Webau bei Weissenfels a./S.
 Bedall, Dr. Carl, Apotheker, Thal 13, München.
 Behrmann, A., Güntherstr. 12, Hamburg.
 Bellmann, Dr. Th., Freiberg i./S., Friedeburger Schlossstrasse.
 Bémont, G., Rue du Cardinal Lemoine 61, Paris.
 Benas, Th., Alexanderstr. 1, Berlin C.
 Bender, Dr. Fritz, Salzstr. 23 E II 1., München.
 Benno, Franz, Salzwedel i. d. Altmark.
 Berju, Georg, stud. chem., Zehdenickerstr. 30 pt., Berlin N.
 Bissinger, Dr. Th., Kgl. Thierarzneischule, Berlin NW.
 Blattner, N. G., Manf. de prod. chim. du Nord, Loos près Lille.
 Blum, N., Univers.-Laborat. Czernowitz.
 Blümlein, Friedr., Chem. Laborat. d. Univers. Zürich.
 Böhm, Max, Kaiserstr. 69, Karlsruhe.
 Bohn, René, stud. chem., Polytechnikum, Zürich.
 Bornemann, Ernst, Hegelplatz 2, Berlin NW.
 Bosshard, Prof. Hans, Sorèze (Taon) France.
 Bössneck, Paul, U. d. Linden 12, Berlin W.
 Böttiger, Paul, Farbenfabriken, Elberfeld.
 Brauns, Dr. F., Anilinfabrik, Mühlheim in Hessen.
 Brössler, Ignaz, Chemiker, Weissenburgerstr., Budapest I.
 Brugnatelli, Dr. Luigi, Universität, Pavia.
 Brugnatelli, Prof. Dr. Tullio, Universität, Pavia.
 Buch, Philipp, chem. Institut, Strassburg i./E.
 Burton, Dr. B. S., Karlstr. 61a, München.
 Cantoni, Dr. Ludovico, 10 via Marsala, Mailand.
 Carlo, Prof. Giannetti, R. Università, Siena.
 Ceresole, M., stud. chem., Fluntern, Zürich.

- Chuard, Ernst, Assist. am chem. Lab. d. Acad., Lausanne.
 Claus, William H., Parkstr. 1, Wiesbaden.
 Cooke, Prof. J. P., Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.
 Corbetta, Pietro, Assistent, Via del Bollo 6, Mailand.
 Czarnowski, Nicolaus von, Bahnhofstr. 10, Karlsruhe.
 Decio, Prof. Bizzarri, R. Istituto tecnico, Bari.
 Dodd, Thomas H., Royal Arsenal, Woolwich, London.
 Domac, Dr. Julius, Docent, Wasagasse 23, Wien IX.
 Drozdowski, Heint., Anilinfarbenfabrik, Waldhof bei Mannheim.
 Dutt, U. K., 70 Portdown Road, Maida Vale, W. London.
 Duval, Jean, Cours des Bastions 16, Genf.
 Eckert, W., cand. chem., Albertstr. 8, Freiburg i./B.
 Edler, Emil, stud. phil., Rostock in Mecklenburg.
 Edler, Robert, stud. chem., Werderstr. 18, Karlsruhe.
 Ehestädt, Paul, Gypsstr. 30 I, Berlin.
 Ehrlich, Alb., Actienzuckerfabrik, Badersleben.
 Eitel, H., Assist. a. Laborat. f. angew. Chemie, Erlangen.
 Elsinghorst, Gerhard, Univers.-Laborat., Erlangen.
 Engelhardt, Heint., Altmarkt 17, Cassel.
 Erba, Dr. Ulisse, Höhere Ackerbauschule, Mailand.
 Erhardt, Adolf, Univers.-Laborat., Zürich.
 Ertl, Ludwig, in Firma F. M. Hämmerle, Dornbirn (Vorarlberg).
 Evans, C. S., 11 Pike's Building, Cincinnati, Ohio.
 Fahlberg, Const. Ph. D., c. o. Harrison Bros & Co., Chemical Works,
 Philadelphia, U. S. A.
 Farnkopf, E., Chemiker, Riverside, Cincinnati, O., U. S. A.
 Fèvre, Dr. Albert, Usine Billault à Billancourt près, Paris.
 Finzelberg, Director H., Fennstr. 49, Berlin N.
 Fischer, Max, Hauptstr. 88, Wien III.
 Flechsig, Dr. E., Assist. a. landw. thierchem. Institut, Matthiasplatz 5, II,
 Breslau.
 Fosseck, Dr. Wilh., Chem. Laborat., Währingerstr., Wien IX.
 Frentzel, Dr. Johannes, Anhaltstr. 6, Berlin SW.
 Friedheim, Dr. C., Dorotheenstr. 35, Berlin NW.
 Friedländer, Dr. Emil., Rudolfplatz 1, Wien I.
 Fröhlich, Emanuel, Chem. Univers.-Laborat., Berlin NW.
 Frost, Bruno, Chem. Institut d. Univers., Strassburg i./E.
 Fürst, Ed., Adr.: Chem. Fabrik von Wm. Brosche & Eisenberg, Prag.
 Gebhard, Willibald, cand. rer. nat., Brunnenstr. 65 II, Berlin N.
 Gerloff, A., Rheinstr. 22, Freiburg i./B.
 Gerstner, Franz, Stadelhoferstr. 14, Zürich.
 Goodwin, Prof. W. L., Sackville College, England.
 Graemer, Georg, Hebelstr. 25, Freiburg i./B.
 Gröger, Prof. Max, K. K. Staatsgewerbeschule, Brünn.

- Gaye, P. A., St. Jean la Tour 358, Genf.
 Haas, Lambert, Adr.: Manufactur C. Zündel, Moskau.
 Haehl, Georg, Robertsau, Strassburg i/E.
 Hartmann, Dr. Fritz, Chem. Fabrik, Hannover.
 Hartshorn, George J., Taunton, Mass., U. S. A.
 Harz, Kurt, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, München.
 Hatschek, Alexander, Oberststr. 274, Zürich.
 Hebebrand, A., Chem. Instit., Marburg i/H.
 Heim, Dr. Rudolf, Klein-Baseler-Gesellschaftshaus, Basel.
 Henschel, Dr. W., Strehlnstr. 18, Dresden.
 Herff, Dr. Balduin von, Raleigh N. C., U. S. A., Agricultural Department.
 Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirektor, Marienburg bei Bensheim.
 Hallrung, Dr. Max, Versuchsstation, Halle a/S.
 Holm, John, Univers.-Laborat., Genf.
 Hornemann, Apotheker Dr. H., Waisenhaus-Apotheke, Halle a/S.
 Howard, Wm. C., Adr.: Hotel Pfeifer, Marburg i/H.
 Hummel, J. J., Yorkshire College, Leeds, England.
 Huth, Dr. Theodor, Anilinfärbefabrik, Mainkur bei Frankfurt a/M.
 Ingermann, Dr., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Zalt-Bommel, Holland.
 Jaeger, Julius, Hohestr. 30, Leipzig.
 Jal, Anton, K. K. böhm. Polytechnikum, Prag.
 Janny, Dr. Alois, Farbwerk Dittler & Co., Griesheim a/M.
 Kadlčík, Leonhard, Privat-Assistent am K. K. böhm. Polytechnikum, Prag.
 Kahn, Myrtil, Thal 11 III, München.
 Kayser, Edwin, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule, Darmstadt.
 Kebler, E. A., 349 W. 4th Str., Cincinnati, Ohio.
 Kerstan, Georg, Assist. am Polytechnikum, Dresden.
 Kidd, Charles E., Lime Hey, Farnworth, Widnes, Lancashire.
 Kiepenheuer, Dr. Ludw., Albertusstr. 34, Cöln.
 Kircher, Georg, stud. chem., École de Chimie, Genève.
 Knecht, Dr. Edmund, Technological College, Bradford (England).
 Knietsch, Dr. Rud., Petergasse 26, Basel.
 Knoop, Gerh., Mülhausen i/E., Mesdemoiselles Benner cour de St. Pécui.
 Knyrim, Max, Brandenburgstr. 54, Berlin S.
 Kohn, Otto, Chemie-Schule, Mülhausen i/E.
 Krämer, Charles, Assist. am chem. Laborat. der Akad., Lausanne.
 Kronberg, Dr. H., Bellealliancestr. 4 IV, Berlin SW.
 Krüss, Gerhard, Landwehrstr. 31, München.
 Krzysica, Victor, Brüderstr. 41, Berlin C.
 Kubin, Ernst, Deutsche techn. Hochschule, Prag.

- Kugler, Franz, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule, München.
 Kühn, Bernh., cand. chem., Grünauerstr. 8, Berlin SO.
 Laugenbeck, Carl, Gr. Frankfurterstr. 62 III, Berlin NO.
 Lantiez, A., 138 rue Lafayette, Paris.
 Levinstein, Iwan, 21 Minihullstreet, Manchester.
 Link, Dr. Walther, Bergmannst. 29/30, Berlin SW.
 Lipkowski, Stanislaus, Farbwerke Dittler & Co., Griesheim a./M.
 Löwenstein, Dr. Bruno, Alexandrinenstr. 96, Berlin S.
 Lugli, Prof. Dr. Faustino, Urbino.
 Luigi, Prof. Balbiano, R. Università, Messina.
 Muehly, Jacob, Seevogelstr. 64, Basel.
 Marchi, Art. de, Höhere Ackerbauschule, Mailand.
 Margulios, Ludw., Electoralna 15, Warschau.
 Martini, Alexander, Univers.-Laborat., Zürich.
 Martini, Clemens, Chemie-Schule, Augsburg.
 Mastbaum, Dr. H., Zuckerraffinerie Fölsche & Co., Magdeburg.
 Mattauch, Jos., Saint-Aubin-Epinay pr. Rouen, Maison Stackler.
 Matthews, Dr. J. E., 46 Hildrop Road, London N.
 Meissel, Dr. E., Adjunct, Thierarznei-Institut, Wien III.
 Menke, Albert E., 11 Wadsworth House, Cambridge, Mass., U. S. A.
 Menozzi, Dr. A., Scuola super. d'Agricoltura, Mailand.
 Merck, Dr. E. A., Darmstadt.
 Merck, Dr. L., Darmstadt.
 Mering, Dr. J. von, Privat-Dozent an der Univers., Strassburg i./E.
 Merz, Henry, P. O. Box 216, Newark, N.-Y., U. S. A.
 Merz, Wilhelm, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule, München.
 Metzger, Oscar, Manufacture de Danilowo, Moskau.
 Meyer, Heinr., cand. phil., Rostock i./M.
 Michael, Richard, Schletterstr. 11, Leipzig.
 Mitteis, Dr. E., Portland-Cementfabrik, Emmishofen (Schweiz).
 Morris, L. J., Broglieplatz 3, Strassburg i./E.
 Moser, Dr. Julius, Karl-Friedrichst. 24, Karlsruhe.
 Müller, Carl, A. Riebeck'sche Montanwerke, Webau bei Weissenfels.
 Müller, Gustav, Linienstr. 94/95 II, Berlin N.
 Nägeli, Ernst, Hirschengraben 64, Zürich.
 Neide, Dr. M., Dirigent der Zuckerfabrik, Niederholne bei Cassel.
 Neugebauer, Dr. Edmund L., Leszno 31, Warschau.
 Neumeister, Dr. Rich., An der Pleisse 6 II, Leipzig.
 Neymann, Percy, 97 Maiden Lane, New York, City, U. S. A.
 Noack, Dr. Ernst, Assist. a. Lab. f. angew. Chemie, Tübingen.
 Noertershäuser, Josef, Chem. Inst., Würzburg.
 Oppermann, Dr. Julius, Adr.: J. F. Espenscheid, Friedrichsfeld
 in Baden.
 Orth, Dr. Heinr., Schlegelstr. 8 III r., Berlin.

- Pape, Dr. C., Arcisstr. 1, München.
 Pareus, Dr. E., Türkenstr. 72, München.
 Pauli, Dr., Höchst a./M.
 Peine, Georg, cand. phil., Auguststr. 1 II.
 Perl, Jacques, Kapaunenstr. 14, Greifswald.
 Pesci, Prof. Dr. Leone, Istituto tecnico, Ravenna.
 Petrinò, Georg Frhr. von, Univers.-Laborat., Czernowitz.
 Petrzilka, J., Chemiker, Elisabethenstr. 37, Darmstadt.
 Petsch, Louis, Assist. chem. Laborat., Wiesbaden.
 Pettenkofer, Prof. Dr. Max von, Geh. Medic.-Rath, Findlingerstr. 34, München.
 Pfeifer, F., Graz.
 Pierson, Alfred, Bischweiler (Unter-Elsass).
 Power, Dr. Fred. B., Professor of Pharmacy and Materia Medica, Madison, University of Wisconsin, Departement of Pharmacy.
 Prausnitz, Dr. G., Arcisstr. 1, München.
 Pressler, Dr. Heinr., Grabow in Mecklenburg.
 Reinhardt, Heinr., Mainzerstr. 11, Biebrich a./Rh.
 Reinherz, Hermann, Gr. Spitalstr. 7, Karlsruhe i./B.
 Remy, Albert, Gitschinerstr. 6 pt., Berlin SW.
 Richter, Dr. C., Gasthof »Reichskanzler«, Eisenach.
 Ringler, Anton, Landw. Actien-Zuckerfabrik bei Brüek (Nordböhmen).
 Rischowski, Felix, cand. chem., Neue Schönhauserstr. 16 III, Berlin C.
 Robbins, W. K., Amoskeag Mills, Manchester, New Hampshire, U. S. A.
 Robinson, H. H., 16 Tower Street, Cirencester.
 Roemer, Dr. H., Landw. Versuchsstation, Bernburg.
 Roth, C. F., Apotheker, Schlossgarten 12, Kiel.
 Rothamel, Fr., Schifferstr. 74, Frankfurt a./M.
 Sanger, Charles R., Cambridge, Mass., U. S. A.
 Sarauw, Dr. Eduard, Paradeplatz 8, Zürich.
 Saueremann, J., cand. chem., Post Dachsbad, Gerhardshofen (Bayern).
 Schmidt, Edmund, Borsigstr. 25 III, Berlin N.
 Schneider, Dr. E. v., 40 Warrender Park Terrace, Edinburgh.
 Schöllhammer, Paul, Chem., Adr.: Scheurer, Rott & Co., Thann i./E.
 Schrader, Ludwig, Chem. Instit., Kiel.
 Schramm, Carl, Zürichbergstr. 14, Fluntern-Zürich.
 Schreiber, W., Adlershof bei Berlin.
 Schultz, Ernst, Loenach (Baden).
 Schultze, Dr. R., Oranienburgerstr. 51 I, Berlin N.
 Schulze, Dr. B., Assist. a. landw. Institut, Matthias-Platz 5, Breslau.
 Schulze, Julius, Apotheker, Lindenastr. 9, Dresden-Altst.
 Schumann, P. J., Chemiker, Atlanta, Georgia, U. S. A.

- Schunck, H., Dachauerstr. 49, München.
 Schwarzer, M., Adr.: Gutsbesitzer Gericke, Carow bei Franz-Buchholz.
 Seltzer, Carl, Chemiker, Adr.: L. Durand & Huguenin, Basel.
 Sharpe, Granville H., College of Chemistry, Liverpool.
 Slocum, F. L., 4545 Paulstr. Frankford, Philadelphia, Pennsylvania.
 Smith, Bernh. E., Aucklande, Wandsworth Commow, Londow SW.
 Sobieranski, Waclaw v., Dluga 19, Polen-Warschau.
 Söldner, Friedr., Gertrudenstr. 27, Bremen.
 Söllscher, Dr. Carl F. G., Taunusstr. 55, Wiesbaden.
 Spalteholz, Walter, U. d. Linden 12, Berlin W.
 Squire, Peter Wyatt, 413 Oxford Street, London W.
 Sternberg, A., Univers.-Laboratorium, Freiburg i./B.
 Studemann, Hugo, Paulstr. 36, Moabit-Berlin NW.
 Stevens, Edward K., Box 79, Newport, Rh. J., U. S. A.
 Storch, Ludwig, Assist. a. chem. Laborator. d. Deutsch. techn. Hochsch., Prag.
 Streng, Dr. Ferd., Alte Jacobstr. 132, Berlin SW.
 Tafel, Julius, Sulzbacherstr., Nürnberg.
 Takamatsu, T., University, Tokio, Japan.
 Theurer, C. A., Amsterdam'sche Chininfabrik, Amsterdam.
 Tosse, Dr. F., Apotheker, Horst i./Westfalen.
 Traube, Dr. Js., Hildesheim.
 Tschelzoff, Prof. Iwan, Minenschule für Officiere, Kronstadt.
 Tust, Ed., Fabrikbesitzer, Brillenstr. 44, Elberfeld.
 Vignon, Dr. Léo, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon.
 Voit, Dr. Erwin, Assist. a. physiol. Institut, München.
 Volney, Dr. L. W., Mott Avenue, New-York.
 Wachter, Vincenz, cand. chem., Würzburg.
 Walder, Dr. Hans, Unterstrass, Zürich.
 Waltz, Gustav, Auerbach i./Hessen.
 Warth, Constantin, Biebererstr. 30, Offenbach a./M.
 Weber, Josef, Assist. a. chem. Laborat. d. Deutsch. techn. Hochschule, Prag.
 Weinig, Moritz, Buchgasse 2, Frankfurt a./M.
 Weinstein, Ludwig, Regenbogengasse 23, Strassburg i./E.
 Werner, Dr. H., Fabrikdirigent, Kastrup bei Kopenhagen.
 Westenberger, B., Chem. Labor. v. Prof. V. Meyer, Zürich.
 Wiesner, Johann, Priv.-Assist. a. K. K. böhm. Polytechnikum, Prag.
 Wilkins, Dr. Ross., 621 Jefferson Avenue, Detroit, Michigan.
 Wirth, Ernst, Friedrichstr. 8 I, Stuttgart.
 Wleügel, Severin, Rottmannstr. 17 I, München.
 Wójcik, Dr. Joh., Adr.: Ph. Barthels-Feldhoff, Barmen-Wupperfeld.

Wörlen, Heinrich, Chemiker, Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart.
Wright, Lewis J., F. Ch. S. Gas Department, Nottingham.
Young, Sydney, University College, Bristol.
Zanoni, Giuseppe, Ing., 7 via Pasquirolo, Mailand.
Zecchini, Dr. Mario, Assist. a. landw. Laborat., Via Ospedale, Turin.
Zehenter, Josef, Assistent. Univers.-Laborat., Czernowitz.
Zinggeler, Rudolf, stud. chem., École de Chimie, Genf.
Zwerinzew, Leonidas, 11 Leschtukoff Pereulok, Q. 20, St. Petersburg.

Ferd. Tiemann.
z. Z. Schriftführer.

Berichtigungen:

Jahrg. XVI, No. 2, S. 155, Z. 16 v. o. ist auch die Formel des Pyrofosfäts:



- » » » 2, » 155, » 18 v. o. lies: »besonders« statt »sondorable«.
- » » » 2, » 155, » 23 v. o. lies: »und« statt »ohne«.
- » » » 2, » 159, » 16 v. o. lies: »0.4536« statt »0.4539«.
- » » » 2, » 161, » 22 v. o. lies: »247.06« statt »248.04«.
- » » » 2, » 161, » 1 v. u. lies: »14.57« statt »14.47«.
- » » » 2, » 161, » 11 v. u. lies: »0.0551« statt »0.0557«.
- » » » 2, » 161, » 13 v. u. lies: »186.78« statt »186.75«.
- » » » 2, » 162, » 1 v. o. lies: »Calorion« statt »Calonien«.
- » » » 2, » 162, » 8 v. o. lies: »0.02757« statt »0.02787«.
- » » » 2, » 163, » 2 v. o. lies: »Zr O₂« statt »Zr₂«.
- » » » 12, » 1878, » 10 v. u. lies: »Apscheron« statt »Apscheron«.
- » » » 12, » 1879, » 1 v. o. lies: »im Erdöl von Baku« statt »im Erdöl«.
- » » » 17, » 2843, » 22 v. u. lies: »blauer« statt »brauner«.
- » » » 17, » 2845, » 15 v. u. lies: »N^{Cl}-C₆H₂. Br₂. O«
 statt »N^{Cl}-C₆H₂. Br₂. O«.
- » » » 17, » 2846, » 16 v. u. lies: »6.12« statt »5.95«.
- » » » 17, » 2847, » 15 v. u. lies: »Letzteres« statt »Ersteres«.
- » » » 17, » 2847, » 11 v. u. lies: »Ersteres« statt »Letzteres«.
- » » » 17, » 2862, » 21 v. o. lies: »β-Naphtochinon« statt »β-Naphtochinone«.
- » » » 17, » 2865, » 19 v. o. lies: »Aethylengruppe« statt »Methylen-gruppe«.
- » » » 17, » 2868, » 12 v. o. lies: »CH₃COCH₂CH₂CO C₆H₅« statt »CH₃COCH₂CH₂CO C₁H₅«.
- » » » 17, » 2869, » 9 v. o. lies: »krystallisirt« statt »krystallirt«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Januar 1884 im Saale der
 Bauakademie am Schinkelplatz.

ENTHÜLLUNG DES LIEBIG-DENKMALS IN MÜNCHEN.

Das von dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft mit den Vorarbeiten für die Errichtung eines Liebig-Denkmal be-
traute Comité und die später mit der Ausführung beauftragte Executiv-
Commission sind nach Kräften bemüht gewesen, den Mitgliedern der
Gesellschaft von allen in der Angelegenheit gethanen Schritten jeder
Zeit Kenntniss zu geben. In der That enthalten die Sitzungsberichte
sowie die Protocolle der Vorstandssitzungen und General-Versamm-
lungen, wenn auch in zwangloser Reihenfolge, so eingehende Mit-
theilungen über diesen Gegenstand, dass die Executiv-Commission,
als sie bei der nahenden Vollendung des Denkmals im verflossenen
Sommer von ihrer Thätigkeit Rechenschaft abzulegen hatte, nur die
in den genannten Berichten und Protocollen zerstreuten Kundgebungen
zu sammeln und zu ordnen brauchte, um alsbald die Entwicklung
der ganzen Angelegenheit bis zu jenem Zeitpunkte in anschaulichem
Bilde darzulegen. Zur Vervollständigung dieses Bildes scheint es an-
gezeigt, schliesslich noch kurz auch über die Enthüllung des Denkmals
zu berichten.

Im Folgenden geben wir auszugsweise die Mittheilungen der
Tagespresse¹⁾, sowie die bei der Enthüllungsfeier gehaltenen Reden.

Das Denkmal erhebt sich auf der südlichen Anhöhe der oberen
Abtheilung der Anlagen des Maximiliansplatzes, also in günstigster
Umgebung, auf drei Meter hohem Sockel aus Mailänder Granit. Das
Mittelstück enthält unter Bronze-Festons in Gold den Namen

JUSTUS LIEBIG.

Der Fuss des Sockels trägt einen in Bronze gegossenen Lorbeerkranz.
Auf der Rückwand des Sockels ist zu lesen:

VON DANKBAREN SCHÜLERN UND FREUNDEN

ERRICHTET AM 6. AUGUST 1883.

Liebig ist im Talar, in einem antiken Sessel sitzend, dargestellt.
Die hohe Stirn umwallt dichtes Lockenhaar. Der Kopf, nach abwärts

¹⁾ Vergl. Allgemeine Zeitung und Vossische Zeitung vom 7. Aug. 1883.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XVI.

gesenkt, giebt in sprechender Aehnlichkeit die Züge des Verewigten. Liebig hält ein Buch in der Rechten, die Linke umfasst den rechten Oberarm. In die beiden Langseiten des Sockels sind Reliefs eingelassen. Das eine zeigt zwei männliche Figuren an einem Aehrenfelde sowie einen die Züge Liebig's tragenden Alten, welcher Aehren in der Hand hält und einen Schüler unterweist. Das andere schmückt eine Frauengestalt mit einem Buch, welches als Inschrift »Chemie, Agricultur, Physiologie« trägt, zu ihren Füßen sind Kinder (die Portraits der Kinder Michael Wagnmüller's) mit Schmelzofen und Retorte beschäftigt.

Zur Enthüllungsfeier hatten das Rathhaus und die Gebäude des Maximiliansplatzes Flaggenschmuck in den Reichs-, den bayerischen und städtischen Farben angelegt. Gleicher Flaggenschmuck umgab den Platz vor dem Denkmal. Eine diesem gegenüber aufgebaute, festlich bekränzte Tribüne nahm die Familie des Gefeierten und einen Theil der Ehrengäste auf. Hierunter befanden sich der Cultusminister Freiherr v. Lutz, die Staatsräthe v. Dillis und v. Loë als Vertreter der Staatsministerien des Innern und der Justiz, Vertreter der Kreisregierung und anderer hoher Staatsbehörden: Reichsrath Graf Lerchenfeld an der Spitze des Generalcomité's des bayerischen landwirthschaftlichen Vereins, der Vorstand und die Mitglieder der Akademie der Wissenschaften, die Lehrkörper der Universität und der technischen Hochschule, Repräsentanten anderer wissenschaftlicher und technischer Institute, wie der Künstlerschaft, endlich viele von aussen gekommene Gäste, unter denen wir Liebig's langjährigen Freund und Mitarbeiter Professor Hermann Kopp aus Heidelberg und Liebig's älteste Schüler, die Oberbauräthe Dr. Friedrich Müller aus Darmstadt und Dr. Hugo v. Ritgen aus Giesson bemerkten. Auf der Anhöhe, links vom Denkmal, waren die beiden Gemeindecolliegen *in corpore* versammelt, rechts die Corps der Universität und der technischen Hochschule.

In der Mitte zwischen der Tribüne und dem noch verhüllten Denkmal war die festlich geschmückte Rednerbühne errichtet, an deren Fuss die Mitglieder der Executiv-Commission, die Professoren A. W. Hofmann aus Berlin, A. Kekulé aus Bonn und C. Scheibler aus Berlin¹⁾ und an ihrer Seite Professor R. Fresenius aus Wiesbaden, lange Jahre hindurch Assistent in Liebig's Laboratorium zu Giessen, Aufstellung genommen hatten.

Die Festversammlung, umgeben von so herrlicher Schöpfung der Gartenbaukunst, wie sie die Anlagen des Maximiliansplatzes genannt werden dürfen, gewährte vermöge der geschickten Anordnung, bei

¹⁾ Drei Mitglieder der Executiv-Commission, die Professoren H. v. Fehling in Stuttgart, J. Volhard in Halle und H. Will in Giessen waren leider durch Unwohlsein verhindert, der Enthüllungsfeier beizuwohnen.

der Verschiedenheit der Trachten der Theilnehmer und dem mannichfachen Wechsel der Farben, ein prachtvolles Bild.

Draussen scharte sich eine zahlreiche Versammlung. Alle Fenster der am Maximiliansplatze gelegenen Häuser waren dicht mit Zuschauern besetzt.

Die von Vincenz Lachner componirte Pyrker'sche Hymne, »die Allmacht«, vorgetragen von dem Münchener Lehrer- und Gesangsverein, war verklungen, als die Hülle fiel und der Vorsitzende des Denkmal-Comité's, Professor A. W. Hofmann, bei wehevoller Stimmung der Festversammlung die Rednerbühne bestieg, um folgende Ansprache zu halten:

Hochzuverehrende Versammlung!

Ein grossartiges Kunstwerk hat sich unseren Blicken enthüllt, und jubelnd begrüßen wir den weithin leuchtenden Marmor, welcher das Bild des edlen Meisters, wie es uns warm im Herzen lebt, entfernten Enkelgeschlechtern überliefern soll, ein Denkmal seiner glorreichen Lebensarbeit, ein Wahrzeichen unserer dankbaren Bewunderung!

Schon ist ein Jahrzehnd dahingeeilt, seit der grosse Forscher, zu dessen Antlitz wir emporschauen, unserer Mitte entrückt ward! In solcher Frist hat sich über die Mehrheit der Sterblichen, auch wenn sie des Guten und Verdienstvollen viel geleistet haben, die Woge der Vergessenheit bereits ergossen! Nur dessen Andenken, der im Dienste der Menschheit wahrhaft Grosses vollbracht hat, bleibt von dem erinnerung-tilgenden Sturme der Zeit unberührt; sein Ruhm wächst mit der Zahl der Jahre, und wie wir nur aus der Ferne die Alpen in ihrer ganzen Majestät erkennen, so ist es auch erst einer späteren Zeit vergönnt, die Bedeutung eines solchen Mannes in ihrem vollen Umfange zu würdigen.

Dass der Gefeierte des Tages zu den Glücklichen zähle, welche hervorragend für die Förderung der Menschheit gewirkt haben, Wer könnte daran zweifeln, wenn er die festlich bewegte Versammlung überblickt, welche die Erinnerung an diese Wirksamkeit zusammengeführt hat? Ja, Grosses, Hervorragendes hat der Mann vollbracht, welchem die dankbaren Zeitgenossen dieses Denkmal errichtet haben.

Versuchen wir es, der Laufbahn Liebig's, wenn auch eilenden Fusses, zu folgen.

Der äusserliche Verlauf eines der Wissenschaft gewidmeten Lebens ist schnell berichtet.

Einer kleinbürgerlichen Familie entsprossen, wurde Justus Liebig am 13. Mai 1803 in Darmstadt geboren. Sein Vater besass

eine Farb- und Materialwaarenhandlung, und es darf wohl angenommen werden, dass die dem Knaben gebotene Gelegenheit, die verschiedensten Stoffe zu sehen und dieselben mehrfach auch in ihrer Wechselwirkung kennen zu lernen, schon frühzeitig sein Interesse für chemische Erscheinungen geweckt habe; jedenfalls finden wir den Jüngling in einem Alter, in welchem sich bei den Wenigsten die Wahl des Berufes entschieden hat, mit Eifer den Vorstudien für die wissenschaftlichen Aufgaben sich widmend, welche später sein Leben erfüllen sollten. Zur Zeit, als Liebig seine Schwingen entfaltete, war es auf den Hochschulen unseres Vaterlandes um den Unterricht in der Chemie nicht so wie heutzutage bestellt, und es darf uns daher nicht befremden, dass wir den Wissensdurstigen schon nach kurzem Aufenthalte in Bonn und Erlangen seine Blicke nach der Metropole an der Seine lenken sehen, welche als Mittelpunkt der experimentalen Forschung jener Zeit auf die Jünger der Naturwissenschaften eine mächtige Anziehung übte. Durch eine glückliche Vereinigung von Umständen ging der Wunsch Liebig's, seine Studien unter den berühmten Meistern der französischen Schule fortzusetzen, schnell in Erfüllung. Der Trieb zur Forschung war frühzeitig in ihm erwacht, und schon hatten die Erstlingsfrüchte seiner Arbeit eine ganz seltene Begabung ausser Zweifel gestellt. Der Munificenz des damaligen Grossherzogs von Hessen, Ludwigs I., verdankte er die Mittel zu einem längeren Aufenthalte in Paris, indessen war damit das Ziel seiner Bestrebungen noch lange nicht erreicht. Liebig hat uns selber eine Schilderung der Schwierigkeiten hinterlassen, welche sich dem Fremdlinge in der grossen Stadt entgegenstellten. Da führte ihn sein guter Stern mit einem Manne zusammen, dessen Hand alsbald alle Hindernisse aus dem Wege räumte. Auf die mächtige Fürsprache Alexander von Humboldt's öffneten sich dem Lernbegierigen die Laboratorien der französischen Chemiker wie durch einen Zauberschlag. Dieser Begegnung Humboldt's und Liebig's vor mehr als einem halben Jahrhunderte gedenken wir theilnahmsvoll zumal in einer Zeit, welche in rascher Folge die Denkmäler beider Männer an Spree und Isar sich hat erheben sehen. Mit dem so oft bewährten Scharfblicke hatte der berühmte deutsche Forscher die grosse Zukunft seines jungen Landsmannes alsbald erkannt, dem er von dieser Stunde an ein väterlicher Freund für sein ganzes Leben ward. Auch sollte dem Beschützer schon nach kurzer Frist die freudige Ueberzeugung werden, wie richtig er seinen Schützling beurtheilt hatte. Seit dem Anfange des Jahrhunderts waren die von Howard und Brugnatelli entdeckten explosiven Metallverbindungen bekannt geworden, welche noch heute zur Füllung der Zündkapseln für Feuerwaffen benutzt werden. Die chemische Natur dieser merkwürdigen Verbindungen war indessen unenthüllt geblieben, kein Chemiker hatte sich an die Untersuchung

dieser gefährlichen Materien, durch welche schon mehrfach furchtbare Unfälle veranlasst worden waren, herangewagt. In Gemeinschaft mit Gay-Lussac, der ihn in sein Laboratorium aufgenommen hatte, gelang es Liebig die Zusammensetzung der räthselhaften Körper zu ermitteln. Mit der Erkenntniss derselben waren der Industrie der fulminirenden Verbindungen sichere Grundlagen gefunden, der Forschung neue Bahnen erschlossen.

Die unter Gay-Lussac's Auspicien vollendete Arbeit hatte dem jungen Manne sofort eine Stellung in der Wissenschaft erworben, allein sie sollte ihm bald noch einen anderen Gewinn bringen, welchen er nie aufgehört hat zu den schönsten Errungenschaften seines Lebens zu zählen. Kurze Zeit nach Veröffentlichung von Liebig's Versuchen hatte Friedrich Wöhler, fast in demselben Alter mit ihm stehend, über einen verwandten Gegenstand gearbeitet und war zu Ergebnissen gelangt, welche Liebig bestreiten zu müssen glaubte. Die Folge war ein kleiner Waffengang mit der Feder, in welchem Liebig den Kürzeren zog. Diese Begegnung auf demselben Arbeitsgebiete, — für kleine Geister so oft die Quelle zeitiger Verstimmung oder gar dauernder Entfremdung, — ward den beiden hochherzigen jungen Männern Ursprung eines herrlichen Freundschaftsbundes, der ihrem Leben die duftigsten Blüthen einflechten, der Wissenschaft die edelsten Früchte zeitigen sollte.

Nach zweijährigem Aufenthalte in Paris kehrte Liebig nach Deutschland zurück, wo, auf Alexander von Humboldt's Empfehlung, der Dreiundzwanzigjährige alsbald der philosophischen Facultät in Giessen, zunächst als ausserordentlicher und schon nach kurzer Frist als ordentlicher Professor der Chemie, eingereiht ward. Dort, in der kleinen hessischen Universitätsstadt an den Ufern der Lahn, war es, wo Liebig seinen Weltruhm begründete.

Um die sich nunmehr entfaltende Thätigkeit des jungen Gelehrten zu verstehen, müssen wir uns einen Augenblick in die Mitte der zwanziger Jahre zurückversetzen. Durch die bahnbrechenden Arbeiten Lavoisier's sowie seiner Zeitgenossen und unmittelbaren Nachfolger am Schlusse des letzten Jahrhunderts, durch die umfassenden Forschungen von Berzelius in Schweden, Davy in England und Gay-Lussac in Frankreich im Anfange des gegenwärtigen war die Philosophie der Chemie ihren Grundzügen nach bereits gegeben. Indessen verdankte man, was in dieser Beziehung erkannt worden war, fast ausschliesslich dem Studium der Mineralsubstanzen. Die Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers waren damals nur erst ganz vereinzelt untersucht worden. Dem Thatendurste des jungen Forschers stand somit ein weites Arbeitsfeld offen; auch zögerte er nicht, alsbald Besitz davon zu ergreifen. Und nun beginnt die unabsehbare Reihe

glänzender Erfolge, welche die Geschichte der organischen Chemie, d. h. der Pflanzen- und Thierchemie, verzeichnet; sie werden von Liebig errungen, sei's von ihm allein, sei's in Gemeinschaft mit seinem Freunde Wöhler, sei's unter Mitwirkung begeisterter Schüler, welche sich schnell unter dem Banner des Meisters geschaart haben. Nach allen Richtungen wird das weithin sich erstreckende Gebiet durchmessen; keine Stelle, wie entlegen oder verborgen immer, in welche der Späherblick des rastlos Vorwärtstrebenden nicht eingedrungen wäre.

Wohl tritt an den Redner hier die Versuchung heran, die Ergebnisse der Forschungen Liebig's auf dem Gebiete der organischen Chemie im Einzelnen zu beleuchten, die Mannichfaltigkeit derselben an Zahl und Inhalt zu schildern, — an Beispielen darzulegen die Schärfe und Sicherheit seiner Beobachtung, seine vorurtheilsfreie Deutung des Beobachteten, die zwingende Logik seiner Versuche, den feingegliederten Bau seiner Beweisführung. An diese Darlegung würde er naturgemäss den Nachweis anknüpfen, wie die einzelnen Untersuchungen, den Gliedern eines grossen Ganzen vergleichbar, mit einander zusammenhängen, und wie sich in diesem Ganzen unschwer die Grundlage erkennen lässt, auf welcher durch die vereinte Arbeit der Forscher aller Nationen im Laufe eines halben Jahrhunderts der glorreiche wissenschaftliche Bau der organischen Chemie aufgethürmt worden ist.

Allein solches Eingehen auf den Inhalt von Liebig's Lebensarbeit würde Stunden erheischen, wo ihm Minuten gegeben sind.

Die dem Redner von den Umständen auferlegte Beschränkung soll ihn indessen nicht abhalten, wenigstens bei einigen der grossen Züge dieser Lebensarbeit einen Augenblick zu verweilen.

Dem Eroberer, welcher der Wissenschaft neue Provinzen errungen hat, gehört unsere volle Bewunderung; dieser Bewunderung gesellt sich indessen noch unsere tiefempfundene Dankbarkeit, wenn er uns gleichzeitig die Waffen bereitet hat, mit denen wir hoffen dürfen, den von ihm gewonnenen Besitz zu befestigen und zu erweitern. Das aber hat Liebig gethan! Nicht zufrieden selber die Natur zu erforschen, ist er, um auch Andere in den Stand zu setzen, sich an ihrer Erforschung zu betheiligen, stets mit Vorliebe bestrebt gewesen, die Mittel der Forschung zu vereinfachen und zu vervollkommen. Ihm verdanken wir jene folgereichen Methoden der Analyse organischer Körper, die noch heute allgemein im Gebrauch sind und auf unabsehbare Zeit dem Bedürfnisse der Forschenden entsprechen werden. So ist Liebig der Ruhm gesichert, dass er, weit über die kurze Spanne seiner eigenen Arbeitszeit hinaus, an der Arbeit der nach ihm in der Wissenschaft Weiterbauenden für und für betheiligt bleibt und die Triumphe derselben mitfeiert.

Aber wenn von den wichtigen Hilfsmitteln der Forschung die Rede ist, mit denen er die Wissenschaft bereichert hat, so denken wir naturgemäss daran, dass er uns auch den ersten methodischen Unterricht in der Kunst des Forschens gegeben hat. Die experimentale Lehrmethode, wie sie heute mit so glänzendem Erfolge auf den deutschen Universitäten geübt wird, ist in Form und Inhalt wesentlich dieselbe, welche Liebig, nach Uebnahme des Lehrstuhls in Giessen vor mehr als einem halben Jahrhundert, eingeführt hat. Wohl haben die uns zur Verfügung stehenden Mittel diejenigen, über welche Liebig zu gebieten hatte, weit überflügelt, aber wir wollen es gleichwohl nie vergessen, dass den prachtvollen Tempeln der Wissenschaft, die mittlerweile an unseren Hochschulen erstanden sind, jenes bescheidene Laboratorium als Vorbild gedient hat, welches er damals an der kleinen Lahn-Universität begründete, und in dem er Jahrzehende lang die Blüthe der chemischen Jugend aller Länder um sich versammelte.

Hätte die Geschichte der Wissenschaft keine anderen Verdienste Liebig's als die zu melden, welche er sich um den Ausbau der Chemie erworben hat, sein Name würde auf ihren Blättern in goldener Schrift erglänzen. Unser Vaterland hat sich indessen jederzeit vieler ausgezeichneten Männer rühmen dürfen, welche in ihrer Wissenschaft Grosses geleistet haben, und wir würden heute vielleicht nicht an den Stufen eines Liebig-Denkmal's stehen, wenn nicht der Gefeierte weit über die Grenzen der Chemie hinaus bahnbrechend gewirkt hätte. Aber es war ein grosser Zug in seinem Wesen, dass er, ein Mann der reinen Wissenschaft, gleichwohl stets die höchste Befriedigung empfand, wenn er das in der Wissenschaft Erkannte für die Aufgaben des praktischen Lebens verwerthen konnte. So kam es, dass seine wissenschaftlichen Arbeiten in eine ganze Reihe von Industriezweigen eingriffen, welche auf chemische Principien begründet sind. Der Vortheile, welche die Herstellung der Explosivstoffe aus diesen Arbeiten gezogen hat, ist bereits gedacht worden. In ähnlicher Weise sind seine Forschungen den Industrien der Fettkörper, der Essigsäure, des Blutlaugensalzes, zu Gute gekommen; endlich hat seine Methode der Darstellung des Cyankaliums, welche für die Zwecke der Vergoldung und Versilberung so umfangreiche Verwendung findet, wenn auch indirect, unverkennbar zur heutigen Entfaltung des Kunstgewerbes beigetragen.

Allein wie bedeutungsvoll sich Liebig's Wirksamkeit für diese einzelnen Zweige der chemischen Industrie gestaltet hat, sie verschwindet gegenüber dem weitreichenden Einflusse seiner Studien auf zwei Gebieten der Forschung, welchen die Theilnahme der ganzen Menschheit angehört.

Auf dem Buche, welches der Genius in dem Relief des Denkmalssockels in den Händen hält, hat die sinnige Hand des Künstlers

diese Forschungsgebiete angedeutet; neben der Chemie finden wir die **Agricultur und die Physiologie** verzeichnet.

Es ist in der That zumal das Gebiet der **Agricultur**, auf welchem **Liebig** für die **Wohlfahrt des Menschengeschlechtes** das Grösste vollbracht hat, und wohl erscheint es wunderbar, dass es der jüngsten der Wissenschaften vorbehalten war, in der ältesten aller menschlichen **Gewerbthätigkeiten**, in der **Landwirthschaft**, Reformen einzuführen, welche einer **Umwälzung** nahezu gleichkommen, und dass diese Reformen von einem **Gelehrten** ausgegangen sind, der nie hinter einem **Pfluge** gestanden, der nie einen **Acker** bestellt hatte. **Seltzam**: seit Jahrtausenden war gesät und geerntet worden, ohne dass man einen klaren **Einblick** in die **Gesetze des Pflanzenlebens** gewonnen hatte; über die **Wirksamkeit des Düngers** konnte die **Erfahrung** keine Zweifel lassen, allein bezüglich der **Rolle**, welche er in dem **Ernährungsprocesse** der **Pflanze** spielt, standen die **abenteuerlichsten Vorstellungen** einander gegenüber. Nur schwer versetzen wir uns heute noch in die **Anschauungen** zurück, in denen der **Landwirth** befangen war, als **Liebig** von der **chemischen Seite** her das **Studium des Feldbaues** aufnahm. Indem er die **wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenlebens** kennen lehrte, indem er zum **ersten Male** die **wahre Natur des Düngers** enthüllte, hatte er dem **Landwirthe**, man könnte sagen, den **Schlüssel** zu seinem eigenen **Hause** in die **Hand** gegeben. Wie **Schuppen** fiel es ihm von den **Augen**, als er erfuhr, welche **Bestandtheile** die **wachsende Pflanze** der **Luft**, welche sie dem **Boden** entnimmt, und wie dieser **Verlust an Bodenbestandtheilen** gedeckt werden muss, wenn sich die **Fruchtbarkeit** seines **Ackers** unverändert erhalten soll. Mit dem **Einblick** in die **Natur** dieses **Ersatzes** war aber auch die **Frage** aufgetaucht, ob dieser **Ersatz** nur auf dem **bisher eingehaltenen Wege**, durch **animalischen Dünger**, geleistet werden könne, und diese **Frage** hatte alsbald in der **Entfaltung der Industrie** der **künstlichen Dünger** eine **unzweideutige Beantwortung** gefunden. Die **Fabrikation chemischer Ersatzmittel** des **animalischen Düngers**, welche in kurzer **Frist** einen kaum **geahnten Aufschwung** genommen hat, ist ganz **eigentlich** aus dem **Geiste Liebig's** hervorgegangen. Mit der **Entwicklung** dieser **Fabrikation** war der **Feldbau**, nicht länger mehr **ausschliesslich** der **Reihe der Gewerbe** angehörig, in die **Kreise der Wissenschaft** und der **Industrie** eingetreten, und es wird daher stets ein **glänzender Ruhmestitel** **Liebig's** bleiben, dass seine **Forschungen** auf dem **Gebiete der Agriculturchemie** eine **neue Aera** in der **Geschichte der Landwirthschaft** bezeichnen.

Die **Nahrung des Thieres** ist in **letzter Instanz** die **Pflanze**, und wenn daher das **Endziel** aller **Landwirthschaft** die **Ernährung des Thieres** ist, so liegt es nur in der **Natur der Dinge**, dass das **Auge**, welchem sich die **Entwicklung der Pflanze** enthüllt hatte, auch die **Schicksale**, welche diese **Pflanze** in dem **Körper des Thieres** erleidet,

zu ergründen versuchen musste. Ein solcher Versuch konnte aber nur demjenigen Aussicht auf Erfolg versprechen, welcher es unternahm, die Bedingungen des thierischen Lebens ihrem ganzen Umfange nach in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Liebig's unerschöpflicher Arbeitskraft schien diese Riesenaufgabe nicht zu schwer, und seinem Scharfsinn und seiner Ausdauer verdanken wir eine Reihe von Untersuchungen über die Bestandtheile des Thierkörpers und über die Vorgänge in demselben, wie sich ihrer kein anderer Chemiker rühmen darf.

Seine Versuche bewiesen, was man früher nur geahnt hatte, dass der Leib des Thieres in der Pflanze vorbereitet ist, dass in der Pflanze das Thier sich selber verzehrt. Die Abhängigkeit des Thierlebens von dem der Pflanze ist nicht länger zweifelhaft, und das richtige Verständniss der Lebensbedingungen des Thieres und der Pflanze in ihrer Gegenseitigkeit lässt uns den Kreislauf der Natur in seiner bewundernswürdigen Einfachheit erkennen. Der Fachmann erinnert sich Liebig's grosser, jahrelang fortgesetzter Forschungen über den Stoffwechsel im Thiere, über Fleisch- und Fettbildung, über die Function der verschiedenen Nahrungsmittel, — welche ihn plastische und respiratorische Nahrung unterscheiden liessen, — und wenn auch heute den Physiologen Manches anders erscheint als dem Forscher, welcher vor mehr als einem Vierteljahrhundert zuerst die Leuchte der chemischen Methode in das Dunkel der thierischen Lebensprocesse hieintrug, so haben sie doch Alle, und diejenigen zumal, welche einige seiner Ansichten erweitert und verbessert haben, stets freudig anerkannt, dass sie auf seinen Schultern stehen. Und wie sich Liebig's Erforschung der Entwicklung der Pflanze, — über die enge Umgrenzung der Wissenschaft hinaus, — der ganzen Menschheit dienstbar erwies, indem sie den Landmann lehrte, nicht nur die Fruchtbarkeit seines Ackers zu erhalten, sondern auch die Ertragsfähigkeit desselben zu steigern, so sind auch seine Studien auf dem Gebiete der Thierchemie, — weit entfernt, ein ausschliesslich wissenschaftliches Interesse zu beanspruchen, — sofort den Anforderungen des Lebens zu Gute gekommen. In der That, Wer gedächte nicht alsbald der belebenden Würze, welche, reichlicher als je zuvor, unsere Nahrung aus seinen Händen empfangen hat! Kaum hatte Liebig's umfassende Untersuchung des Fleisches ein einfaches Verfahren kennen gelehrt, die werthvollen Bestandtheile der Fleischbrühe abzuscheiden und festzuhalten, als auch Industrie und Handel bereits begannen, den Erwerb der Wissenschaft auszubeuten. Schon seit Jahren erfreut sich Europa des Fleischreichthums einer andern Hemisphäre in Gestalt eines Genussmittels, welches in kürzester Frist sich überall eingebürgert hat, um bald vielleicht eine ähnliche Verbreitung wie Kaffee und Thee zu finden. Oder soll ich Sie daran erinnern, wie Liebig bestrebt gewesen ist, durch seine Untersuchung des Fleisches auch den lei-

denden Mitmenschen Nutzen zu bringen, und wie die Analyse der Milch alsbald den Wunsch in ihm wachrief, durch Heratellung eines Ersatzmittels der Muttermilch auch den kommenden Geschlechtern dienstbar zu werden?

Liebig hatte die Sonnenhöhe des Ruhmes bereits erstiegen, als seine äusseren Lebensbedingungen einen Umschwung erfuhren, der seine Thätigkeit in neue Bahnen lenkte. Es war die Zeit, in welcher König Maximilian II., glorreichen Angedenkens, sich die Aufgabe gestellt hatte, diese herrliche Stadt, seit einem Menschenalter bereits die Heimstätte deutscher Kunst, zu einem Mittelpunkte auch der deutschen Wissenschaft zu erheben. Eine der ersten Berufungen, die erfolgte, war die Liebig's. In dem an der Isar sich sammelnden Areopage durfte der Hochberühmte unter den deutschen Gelehrten nicht fehlen. Liebig war nur schwer zu bewegen aus den kleinen Verhältnissen, in denen er so Grosses geleistet hatte, hervorzutreten. Allein der Persönlichkeit des Königs gelang, was die glänzendsten Bedingungen allein nicht vermocht hätten.

Die verehrte Versammlung erwartet nicht von mir, dass ich zu schildern versuche, welche umfassende Wirksamkeit Liebig in seiner neuen Lebensstellung gewonnen, welchen Einfluss er auf die Entwicklung des Unterrichts, der Landwirthschaft, der Industrie geübt hat, was er als Vorsitzender der Akademie gewesen ist, in deren Schoosse Jahr um Jahr bedeutungsvolle Reden von seinen Lippen flossen, wie er auch hier noch, wie in den Tagen seiner Jugend, begeisterte Zuhörerkreise um sich gesammelt und wie er durch sein Walten ganz eigentlich die Lebensbedingungen für die glänzende Schule geschaffen hat, welche heute unter seinem würdigen Nachfolger in München blüht.

Es würde dem Fremden schlecht anstehen, wollte er Angesichts der hier Versammelten von Liebig's Münchener Periode sprechen. Nur das Eine sei noch gesagt, dass Liebig nie aufgehört hat, den Stern zu preisen, welcher ihn an die Stätte geführt hat, wo ihm ein so glücklicher Lebensabend zu Theil geworden ist.

Noch ist es dem Redenden ein Bedürfniss, in den Gedächtnisskranz, welchen er an dem Sockel des Denkmals niederlegt, ein Blatt der Erinnerung an den edlen Charakter des Mannes einzuflechten. Wohl folgt er dem Zuge seines Herzens mit einiger Befangenheit, denn er sieht in diesem Kreise so Viele, welche sich des persönlichen Verkehrs mit Liebig bis zu seinem Tode rühmen durften. Wie ungleich treffender würden sie sein Wesen zu schildern im Stande sein! Aber auch demjenigen, welcher über mehr als ein Vierteljahrhundert zurückgreifen muss, um sich in die Zeit zu versetzen, in welcher er in

Liebig's Nähe weilt, lebt die edle Persönlichkeit des Mannes unauslöschlich in der Erinnerung.

Geist und Gemüth stritten in dieser glücklich veranlagten Natur um den Vorrang. Wer eben noch den jeder Aufgabe gewachsenen Scharfsinn des Gelehrten bewundert hatte, dem war es vielleicht schon im nächsten Augenblicke vergönnt, sich an dem für alles Grosse und Gute schlagenden Herzen des Mannes zu erwärmen. Glücklicher Freund, der in diesem Herzen Anker geworfen hatte! Wie Liebig von der Freundschaft dachte, das hat uns noch jüngst erst Friedrich Wöhler, der Gefährte seiner Jugend, erzählt. Und was der langjährige Arbeitsgenosse berichtete, wie viele Andere haben dasselbe erlebt! Wie Viele haben die unverbrüchliche Treue kennen gelernt, die er seinen Freunden bewahrte, die nie müde werdende Theilnahme, die opferfreudige Hülfbereitschaft, auf welche sie jeder Zeit zählen durften! Was Liebig seinen Freunden war, die Kunde davon ist nicht zu den Ohren der Welt gedrungen, aber die Erinnerung daran bleibt in viele dankbare Herzen eingeschrieben.

Und wie im Grossen, so im Kleinen. Dieselben edlen Grundsätze, welche dem Forscher als Richtschnur dienten, — seine unbestechliche Wahrheitsliebe, sein unbeirrbarer Gerechtigkeitsinn, — dieselben herrlichen Züge des Gemüthes, welche die Freunde beglückten, — der Adel seiner Gesinnung, seine werththätige Herzensgüte, seine prunklose Wohlthätigkeit, — spiegelten sich auch in dem schlichten Alltagsverkehre mit den Menschen. Daher der unwiderstehliche Zauber, welchen Liebig, im weitesten wie im engsten Kreise, auf seine Umgebung ausgeübt hat.

Wohl kommen Demjenigen, welcher dieses reiche Leben an seinem Geiste vorüberziehen lässt, die schönen Worte in den Sinn, in denen Hamlet das Andenken seines Vaters feiert:

Er war ein Mann! Nehmt Alles Ihr in Allem,
Ich werde nimmer seines Gleichen sehn!

Als dieser Mann aus dem Kreise der Lebenden schied, wohl hatte ein Jeder das Bewusstsein, dass er sich durch sein Vollbringen ein unsterbliches Denkmal selber gesetzt habe, — aber es wäre doch seltsam gewesen, wenn die Zeitgenossen nicht das Verlangen empfunden hätten, das Bild des Dahingeschiedenen, wie sie es treu in dankbarem Herzen tragen, für die Nachwelt festzuhalten. In der That kommt dieses Verlangen alsbald aller Orten zum Ausdrucke. Der Norden unseres Vaterlandes wetteifert mit dem Süden. In welcher Gestalt sich das Denkmal erheben soll, auf diese Frage hat wohl ein Jeder noch seine besondere Antwort, aber Alle einigen sich in dem Gedanken, dass es eine Ehrenpflicht der Zeitgenossen sei, alsbald Hand an's Werk zu legen. Liebig's Schüler zumal sind einstimmig in dem Rufe: »Ueber-

lassen wir den Ruhm, dem Andenken des grossen Meisters den Zoll der Dankbarkeit bezahlt zu haben, nicht einem späteren Geschlechte! Wir, die wir ihm zu Füssen gesessen, wir, die wir an seiner Lippe gehangen, wir, die wir seine Hand in der unserigen gehalten haben, wir, denen unmittelbar die Segnungen seiner Arbeit zu Gute gekommen sind, wir, seine Schüler, seine Freunde, seine Zeitgenossen, wollen ihm das Standbild errichten!

Zwar streiten sich zunächst noch zwei Städte um den Besitz des Denkmals. Die Schüler aus früheren Jahren denken an die liebe Universitätsstadt an den Ufern der Lahn, wo sie sich um den Meister geschaart hatten, und von welcher aus Liebig den Ruhm des deutschen Namens zu den entferntesten Völkern getragen hat; die Freunde aus späterer Zeit geben der Stätte den Vorzug, welche der Kunst- und Wissenschaftssinn der Wittelsbacher mit Tempelbauten geschmückt hat, wo sie den Mann in der Vollkraft der Jahre, mit freigebiger Hand den reichen Erwerb seines Lebens spendend, wandeln sahen. Jedoch nur einen Augenblick dauert der edle Wettstreit. Nicht ohne Wehmuth, aber in dem Bewusstsein, dass Zersplitterung der Kräfte das Gelingen des Werkes gefährden müsse, lassen die Schüler aus der Giessener Zeit den Lieblingsgedanken eines Denkmals in der Lahnstadt zu Gunsten der Münchener Freunde fallen. Aber die gemeinsame Arbeit ist auch eine gesegnete. Ueberall zündet der Gedanke. Die Ersten, welche thatkräftig für die Verwirklichung desselben eintreten, sind der König dieses Landes und der Deutsche Kaiser. Aus allen Gauen Deutschlands fliessen reiche Gaben; aber Liebig's Name reicht weit über die Marken unseres Vaterlandes hinaus, in allen Ländern Europa's und selbst im fernen Westen jenseits der atlantischen Woge findet der Aufruf freudigen Wiederhall. So kommt es, dass schon nach kurzer Frist die Mittel gegeben sind, das Werk zu beginnen, — ja mehr noch, der wohlberechtigte Wunsch der Schüler, auch an der Stelle, wo sie zuerst seiner Lehre lauschten, das Standbild des Meisters aufgerichtet zu sehen, kann gleichfalls wieder aufgenommen werden, und die mit der Leitung dieser Angelegenheit Beauftragten dürfen sich die zwiefache Aufgabe stellen, die beiden Stätten seiner Wirksamkeit mit Denkmälern zu schmücken. Der eine Theil dieser Aufgabe ist heute in glücklichster Weise gelöst, und wohl mögen wir uns des hehren Kunstwerkes erfreuen, in welchem dieser herrlichen Stadt eine neue Zierde erstanden ist!

Leider ist die freudige Stimmung, in welche uns der Anblick der unvergleichlichen Statue versetzt, keine ungetrübte. Das Schicksal hat es dem edlen Künstler versagt, das Werk, dem er seine beste Kraft gewidmet hatte, im Glanze der Vollendung zu schauen. Der schöpferischen Hand, welche dies wunderbare Bild aus dem Marmor erweckte, ist der Meissel entsunken, aber der Name Michael Wagmüller tönt auf unserer Lippe,

lebt in unserem Herzen! Und glücklich dürfen wir auch den Todten noch preisen, welcher im Leben einen Freund fand, dem er sein unvollendetes Werk als ein theures Vermächtniss hinterlassen konnte. Aus den Händen dieses Freundes, des Bildhauers Wilhelm Rümmer, empfangen wir heute das Denkmal, wie es sich unseren Blicken enthüllt hat. Und wenn wir in dieser weihvollen Stunde dankerfüllt des geschiedenen Meisters gedenken, welcher uns diese herrliche Liebig-Statue geschaffen hat, so wollen wir nicht vergessen, dass unser Dank auch dem Lebenden gebühre, der, selber Meister, gleichwohl mit der Liebe des Jüngers das Denkmal im Geiste seines Urhebers der Vollendung entgegenführte.

Noch ist es mir eine willkommene Pflicht, dankbar aller Derer zu gedenken, die sich, in welcher Form immer, um die Aufstellung der Liebig-Statue verdient gemacht, und in erster Linie des Erzgiessers Ferdinand von Miller, aus dessen weltberühmten Werkstätten die prachtvollen Ornamente des Piedestals hervorgegangen sind, sowie insbesondere auch der Vorsteher dieser Stadt der Kunst und Wissenschaft, welche dem Denkmal die glückliche Stätte inmitten dieses neugeschaffenen Parkes erkoren haben. Diese Stadtbehörde bitte ich nunmehr, im Namen der Schüler und Freunde Liebig's, das Denkmal entgegen zu nehmen.

Gestatten Sie mir, hochverehrter Herr Bürgermeister, der Sie, der Bevollmächtigten Einer, seit Jahren nicht müde geworden sind, das Werk durch Ihre persönliche Theilnahme und das Gewicht Ihrer Stellung zu fördern, gestatten Sie mir, Ihnen die Schenkungs-urkunde¹⁾ zu überreichen. Durch diese Urkunde legen wir die Sorge

¹⁾ **Schenkungs-Urkunde.**

An den Wohlhälllichen Magistrat der Königlich Haupt- und Residenz-Stadt München.

Die unterzeichneten Bevollmächtigten für die Aufstellung der Statue Liebig's an den beiden Stätten seiner Wirksamkeit sind eifrig bemüht gewesen, dem ihnen gewordenen Auftrage im Sinne ihrer Auftraggeber gerecht zu werden, und haben heute, am Tage der Enthüllung des für München geschaffenen Denkmals, die Ehre, den Vorstehern der kunstpflgenden Isarstadt im Namen der Schüler und Freunde des grossen Forschers das aus Wagnmüller's schöpferischem Geiste hervorgegangene Kunstwerk kraft dieser Schenkungs-Urkunde als unveräusserliches Eigenthum zu übergeben.

Indem die Bevollmächtigten die Sorge für die Erhaltung des herrlichen Werkes vertrauensvoll in die Hände des Magistrates von München legen, geben sie sich der frohen Hoffnung hin, dass unter seinem Schutze das Denkmal eine lange Reihe von Geschlechtern daran erinnern möge, wie Liebig ruhmvoll sein Leben der Wohlfahrt der Menschheit gewidmet hat,

für die Erhaltung des schönen Werkes vertrauensvoll in die Hände der Stadtbehörde. In ihrem Schutze sicher geborgen, möge das Denkmal, welches wir dem Gedächtnisse Liebig's weihen, dem Sturm der Jahrhunderte trotzen, allen kommenden Geschlechtern ein weithin sichtbarer Zeuge seines Ruhmes, unserer Dankbarkeit!

Der erste Bürgermeister der Stadt München, Dr. A. von Erhardt, bestieg nunmehr die Rednerbühne. Seine Ansprache lautete:

Hochverehrte Festversammlung!

Vor Allem drängt es mich, im Namen der Stadt München den innigsten Dank auszusprechen für das herrliche Denkmal, das ihr zum Eigenthume übergeben worden ist.

Der Künstler hat dem Marmor Leben eingehaucht und ein Bild des Meisters geschaffen, wie er unter uns wandelte, lehrte und wirkte.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, über die Bedeutung dieses Heroen der Wissenschaft zu sprechen; — es ist dies vor mir aus berufenerem Munde geschehen; — das aber darf und muss auch ich betonen, dass es Liebig's warmem Herzen die freudigste Genugthuung war, die Ergebnisse der Wissenschaft für die Menschheit fruchtbringend zu machen und die Wohlthaten der Cultur in die weitesten Kreise hinauszutragen. Sein Wirken ist in der That weit über die Grenzen derjenigen Wissenschaft hinausgedrungen, der zunächst sein Leben gewidmet war, und so sind ihm Landwirthschaft, Gewerbe und Medicin zu unvergänglichem Danke verbunden.

Trotz seines Weltberufes war Justus von Liebig erfüllt von edlem Bürgersinne und von innigster Liebe zum Vaterlande und zu unserer Heimathstadt, an deren Interessen er warmen Antheil nahm, jederzeit bereit, sie durch seinen Beirath zu unterstützen.

und wie sich seine Zeitgenossen des von ihm Vollbrachten in dankbarer Anerkennung bewusst gewesen sind.

Dieser Urkunde ist eine Schrift beigegeben, welche über die Einsetzung der Bevollmächtigten sowie über die Entstehung des Denkmals Nachricht giebt.

München, 6. August 1883.

Die Bevollmächtigten für die Errichtung der Denkmäler
Liebig's

an den Stätten seiner Wirksamkeit, München und Giessen.

A. W. Hofmann. J. Volhard. C. Scheibler.
Vorsitzender. Schriftführer. Schatzmeister.

A. v. Erhardt. H. v. Fehling. A. Kekulé. H. Will.

Als ihm nach seiner Wiedergenesung von schwerer Krankheit im Jahre 1870 das Ehrenbürgerrecht dieser Stadt durch den einstimmigen Beschluss beider Collegien verliehen worden ist, war er tief ergriffen von der ihm durch seine Mitbürger zu Theil gewordenen Auszeichnung und sprach es freudig aus, dass er in München seine zweite Heimath gefunden. — Die verehrten Glieder seines Hauses, welche Zeugen der heutigen Feier sind, werden in ihr die Versicherung erblicken, dass die Stadt München das Andenken an ihren Ehrenbürger allezeit hoch und heilig halten werde.

Dem Künstler, der dieses lebensvolle Bild geschaffen, war es, — Sie wissen es Alle, — nicht vergönnt, den heutigen Tag zu erleben; aber indem er durch seine Schöpfung die Erinnerung an Justus von Liebig verewigen half, hat Professor Wagnmüller sich selbst ein bleibendes Andenken und die Bewunderung seiner Mitbürger gesichert.

Dem Bildhauer Rümman, der das Werk seines Freundes und Lehrers in dessen Geiste vollendete, und dem Erzbildner von Miller, aus dessen Werkstatt des Sockels gelungener Schmuck hervorgegangen, bringe ich an dieser Stelle die wohlverdiente Anerkennung dar. —

Justus von Liebig gehörte der Welt an, deshalb haben nicht bloss Europa sondern auch fremde Erdtheile Beiträge zur Errichtung des Denkmals gespendet.

Das internationale Generalcomité sowie das Münchener Localcomité, die Jury sowie die Executivcommission haben nach besten Kräften zum Gelingen des Werkes beigetragen.

Die Frage, ob das Denkmal in Giessen, wo Liebig seine bahnbrechenden Arbeiten ausgeführt hat, oder in München, das 21 Jahre Zeuge seiner segensreichen Wirksamkeit gewesen, zu errichten sei, wurde durch das Entgegenkommen der Geber und durch den Reichtum der Gaben in einer beide Städte beglückenden Weise gelöst.

Ich bringe daher Allen, die sich um das Werk verdient gemacht haben, und insbesondere dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin und dem Vorsitzenden der Executiv-Commission, Hrn. Professor Hofmann, der für dessen Gelingen mit voller Kraft und glücklichstem Erfolge gewirkt hat, den wärmsten Dank im Namen der Stadt dar.

Nehmen Sie zugleich die Versicherung entgegen, dass dieselbe das Denkmal als ein ihr anvertrautes Gut bewahren und beschützen werde.

Möge dasselbe Jahrhunderte hindurch unversehrt erhalten bleiben, und möge die Erinnerung an Justus von Liebig immer weitere Kreise mit der Erkenntniss durchdringen, dass die Wissenschaft die Wohlthäterin der Menschheit sei!

Noch einmal erklang Musik; der Münchener Lehrergesangverein intonirte unter Posaunenbegleitung eine Festhymne von Vincenz

Lachner, welcher Hermann Lingg folgenden eigens für die Enthüllungsfest gedichteten Text unterlegt hatte:

»Dring' muthig vor, o Menschengest,
So weit das Licht am Himmel kreist
Und Wunder birgt der Meere Nacht,
Erkenne des Erhab'nen Macht.

Erkenne, wie des Eines Kraft
In allen Kräften wirkt und schafft,
Des Wandelbaren ew'gen Grund,
Der Stoffe Krieg und Friedensbund.

Da zwingst die Ström' und lenkst den Schall
Und weckst die Funken im Metall;
Reich sprosst die Erd' in schön'rem Blüh'n
Durch deine Pflege, dein Bemüh'n.

Verfolge deinen Siegeslauf,
Dring' vom Atom zu Sternen auf,
Verfolge kühn von Pol zu Pol
Dein hohes Ziel, der Menschheit Wohl.

Dring' muthig vor, o Menschengest,
Weit wie des Wissens Drang dich weist;
Unendlich mehrt sich hier die Saat,
Unendlich dort die Segenthat.«

Während des Gesanges schritten die verschiedenen Deputationen, welche erschienen waren, zum Denkmal, um am Sockel desselben Lorbeer-, Palmen- und Rosenkränze niederzulegen. Von Döllinger trug den Kranz der Akademie der Wissenschaften, dem Träger des von der Stadt München gewidmeten unmittelbar folgend. Die beiden schönsten und reichsten Kränze waren der eine vom Grafen Seilern in Mähren, einem seine Güter nach Liebig'schen Lehren bebauenden Grossgrundbesitzer, der andere von der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin gespendet. Eine Fülle von Kränzen lag rings um den Fuss des Denkmals, als der letzte Accord verhallte.

Die Feier der Enthüllung des Liebig-Denkmal fand ihren convivialen Abschluss in einem glänzenden Banquet im »Bayrischen Hof«, zu welchem der Magistrat von München die Familie Liebig's, die Spitzen der Münchener Gesellschaft sowie die von aussen eingetroffenen Ehrengäste geladen hatte. Die Bayrische Chronik in der Allgemeinen Zeitung¹⁾ giebt die Namen der letzteren; dort sind ausser den bereits im Vorhergehenden genannten noch folgende Gäste verzeichnet: Dr. A. Buff, Augsburg; Prof. M. Conrad, Aschaffenburg; Dr. S. Gabriel, Berlin; Glatz, New-York; Director J. F. Holtz, Berlin; Dr. C. A. Martius, Berlin; Prof. L. Mayer, Tü-

¹⁾ Vergl. Zweite Beilage zur Allgemeinen Zeitung vom 8. Aug. 1883.

bingen; Ad. Moldenhauer, Würzburg; Hugo Oppenheim, Berlin; Prof. A. Pinner, Berlin; Hofrath W. v. Schneider, St. Petersburg; Commerzionrath G. Siegle, Stuttgart; Prof. Thiersch, Leipzig; Prof. F. Tiemann, Berlin.

Den ersten Toast brachte Hr. Bürgermeister Dr. v. Erhardt auf I. I. M. M. den König von Bayern und den Deutschen Kaiser aus; Cultusminister Freiherr v. Lutz toastete auf die Familie Liebig's. Den dritten Trinkspruch, auf die Begründer des Liebig-Denkmal, gab Professor Dr. Moriz Carriere, der Schwiegersohn Liebig's, mit folgenden Worten: »Wenn bei dem Hinscheiden eines so theuren Familienhauptes etwas den Schmerz der Hinterbliebenen lindern konnte, so war es die grosse Theilnahme der Freunde, ja, der Nation. Dass die Genossen in der Wissenschaft, die Schüler nah und fern, Landwirthe und Industrielle sich vereinten, ein Zeichen ihrer Anerkennung in einem Standbild aufzustellen, das die Züge des Verewigten der Nachwelt überliefere, das war der uns nun auch entrissenen treuen Gattin wie uns Allen ein erhebender Trost, ein lautredendes Zeugnis, dass das Wirken Liebig's für die Erkenntnis der Natur und für das Volkwohl ein segensreich fortdauerndes, unvergängliches sei. Wenn sofort von hiesigen Freunden und von der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin Aufrufe für ein Denkmal erlassen wurden, deren einer München, deren anderer Giessen für dasselbe in Aussicht nahm, so war es in Liebig's Sinne, dass beide Kreise sich zu einem internationalen Gesamtcomité gestalteten, das sich die Aufgabe stellen konnte, die beiden Stätten seines glorreichen Wirkens mit seinem Bilde zu schmücken. Es ernannte ein Executivcomité, das mit lebhafter Energie nach allen Seiten hin seine Thätigkeit entfaltete und bald die Künstler zum Wettkampf einlad. Eine von ihm berufene Jury übertrug die Ausführung an Wagnmüller, der kurz vor Liebig's Tod jene vortreffliche Büste modellirt hatte, mit welcher die Familie den Grabstein bekrönte. Dem Künstler stand der Eindruck der lebendigen Persönlichkeit vor Augen, und so gelang es auf der Grundlage des treu Charakteristischen ein Bild des Denkers und Forschers in grossartig festen Zügen auszuprägen, ein Meisterwerk monumentaler Plastik zu schaffen. Doch der Meissel entsank seiner Hand, bevor das Werk ganz vollendet war, und das Lebehoch, das ich ihm heute zu bringen gehofft, wird zu einem Nachruf wehmüthiger Erinnerung, aber auch der Ueberzeugung, dass er gerade hier sein Wollen und Können der Mit- und Nachwelt ruhmvoll dargethan. Aber ein Wort freudiger Anerkennung können wir den Künstlern zollen, die das von Wagnmüller Entworfenen so liebevoll ausgeführt, dem Marmorbildner Rümman, dem Erzgiesser v. Miller. Wie wir heute die Hülle von dem Denkmal sinken sahen, da war in uns, den Gliedern der Familie

Liebig's, das Gefühl innigen Dankes frisch lebendig für Alle, die so einträchtig und erfolgreich gearbeitet, so opferwillig beigetragen, dass das Werk so schön vollendet werden konnte, und Ihnen Allen, dem geehrten Festredner und Präsidenten des Executivecomité's an der Spitze, den persönlichen Freunden und Schülern, den Genossen der Wissenschaft und des werkhätigen Lebens im In- und Auslande, am Fürstenhof und im Bürgerhause weihe ich dieses Glas und lade Sie ein mit mir zu rufen: Die Begründer des Liebig-Denkmal's leben hoch!«

WILHELM HEINTZ.

Fünfzehn Jahre lang hatte ich meine Heimaths- und Studienstadt Halle nicht wiedergesehen. Endlich im Herbst 1880 gestatteten es die Umstände, ihr einen wenn auch nur kurzen Besuch zu machen. Das alt liebe Heintz'sche Haus bot mir und meinem ältesten Sohne für einige schöne Tage freundliche und erquickende Herberge. Am 14. October musste geschieden sein und der liebe Lehrer liess sich trotz Kälte, Wind und Regen nicht davon abbringen, die Gäste zum Bahnhofs zu begleiten. Nicht ganz ohne Sorge um ihn ging ich; der Winter drohte für ihn wieder ein schwerer zu werden, denn der quälende Husten hatte sich mit dem Beginne rauheren Wetters von Neuem in häufigeren und heftigeren Stürmen wieder eingestellt. Schon einmal hatte das Leiden zu ernsterer Erkrankung und längerer Unterbrechung jeder dauernden Thätigkeit gezwungen, aber doch war es noch jedesmal milderer Lüften des Frühlings oder des Südens gewichen. Frühling musste es ja wieder werden, und so wurde denn für das kommende Jahr ein Zusammentreffen fest geplant, in Würzburg oder am dritten Orte, wenn sich die verlangte und zugesagte Wiederkehr nicht ausführen liesse. Dann noch ein Händedruck, die Maschine zog an, ein Winken herüber und hinüber und ich hatte zum letztenmale in jene freundlich hellen Augen geschaut, die mir immer so gütig geblickt hatten.

Am 22. November schrieb Frau Elise: »mein Alterchen arbeitet sehr fleissig und ist leidlich wohl.« Wenige Tage darauf kam die Schreckenskunde von schwerer Erkrankung des Freundes am Typhus, am 2. December vom jähen Tode des Trefflichen. Aus und vorbei!

Schon damals im ersten herbsten Schmerze wurde es mir klar, dass den Nekrolog für die Berichte unserer Gesellschaft derjenige seiner Schüler zu schreiben habe, der ihm am tiefsten verpflichtet und — ausser dem späteren Schwiegersohne — auch seinem Herzen am nächsten geblieben war. Der aber war ich selbst. Die Anderen gewährten meine Bitte freundlich.

Erst jetzt, nach drei Jahren, komme ich dazu die Schuld zu lösen. Lange Monate schwerster Sorge um ein geliebtes Wesen, dann

der Hereinbruch des gefürchteten Unglückes, hierauf ein Jahr angespanntester Thätigkeit für die Gestaltung der dreihundertjährigen Jubelfeier der Alma Julia, unmittelbar nach dem grossen Feste ernste Krankheit und ihre bis zum Frühjahr 1883 sich hinziehenden Nachwehen, welche sogar dringendste Tagesarbeiten zuweilen liegen zu lassen zwangen, unterbrachen die begonnene und öfters von Neuem aufgenommene Arbeit immer wieder. Wolle sie jetzt zum Ende gedeihen!

Wilhelm Heintz wurde am 4. November 1817 als Sohn des Kaufmanns Georg Wilh. Heintz in Berlin geboren. Schon frühe traten in dem Knaben naturwissenschaftliche Neigungen an den Tag, deren Befriedigung er in der Wahl der Pharmacie als künftigen Berufes suchte. Nachdem er das Joachimsthal'sche Gymnasium bis zur Tertia und darauf noch ein Jahr lang dieselbe Klasse des Köllnischen Realgymnasiums seiner Vaterstadt besucht hatte, trat er am 1. April 1834 als Lehrling in die Apotheke des Hrn. Bärwald, und bestand bereits am 22. December 1837 — auf Grund besonderer Begabung von einem Theile der vorgeschriebenen Lehrzeit dispensirt — die Gehülfeprüfung mit Auszeichnung. Noch drei Monate verblieb er hierauf in seinem Lehrgeschäfte, conditionirte dann in Schwerin und Bromberg und genigte vom 1. April 1840 bis ebenda 1841 seiner Militärdienstpflicht in der Dispensiranstalt des allgemeinen Garnisonlazarethes in Berlin.

Dem Apothekerlehrlinge bereits war es klar geworden, dass ihm die praktische Pharmacie auf die Dauer volles Genüge nicht gewähren könne. Er fasste den Plan Chemiker zu werden und machte sich, sobald die Gehülfeprüfung hinter ihm lag, in seinen Freistunden zunächst an die Ergänzung seiner gymnasialen Vorbildung, welche er mit der ihm eigenen Planmässigkeit und unentwegten Beharrlichkeit durch Privatunterricht und Selbststudium so schnell förderte, dass er bereits in der Mitte seines Militärjahres am 12. October 1840 das »Inmatrikulanten«-Examen am Friedrich-Wilhelms-Gymnasium ablegen konnte. Als vollberechtigten Studenten nahm ihn am 21. October die Universität Berlin auf.

Mit so frohem Eifer er sich jetzt auch dem Studium hingab, er fühlte doch bald, dass blosses Aufnehmen des durch die Forschungen Anderer gehobenen Wissenschatzes nicht über das Gefühl der Lückenhaftigkeit und Unvollkommenheit desselben erheben könne, dass vielmehr nur in der Selbstbethätigung an der Erweiterung und Vertiefung der Erkenntniss ganze Befriedigung zu finden sei. So reifte in ihm der Gedanke, Universitätslehrer zu werden, um Forscher sein zu können. Der Unsicherheit des schliesslichen Erfolges sich indessen bewusst bleibend, galt es ihm zuvörderst, sich im vollen Abschlusse der früher eingeschlagenen Laufbahn für alle Fälle einen Existenzrückhalt zu

schaffen. Am 12. Mai 1842 ging er aus dem pharmaceutischen Staatsexamen als Apotheker erster Klasse hervor.

Selbstverständlich waren im Anfange seiner Universitätszeit Richtung des Studiums und Wahl der Vorlesungen durch dieses Ziel mit bestimmt worden. Neben einigen philosophischen und literar-geschichtlichen Kollegien hörte er Naturgeschichte und Pharmacie bei Link, Physik bei Dove und Chemie bei Mitscherlich und Heinrich Rose. Letzteren, in dessen Laboratorium er vom Beginne bis zum Schlusse seiner Studienjahre arbeitete, hat er immer als seinen eigentlichen Lehrer angesehen und verehrt. Aus der Hingebung des Jüngeren und der herzlichen Zuneigung des Aelteren entwickelte sich ein Band innigster Freundschaft, welches erst der Tod gelöst hat.

Schon im Jahre 1842 trat Heintz mit einer kleineren Arbeit »über den Alaun der Thonerde und des Eisenoxydes«, deren letzteren er zum erstenmale rein darstellte, vor die Oeffentlichkeit. Im nächsten Jahre folgten die Analyse eines Asbestes vom Ural, »Beobachtungen über einen eigenthümlichen, durch das Elektroskop wahrnehmbaren Zustand des Glases« und »über die färbenden Bestandtheile des Feuersteines, Karneols und Amethystes.« 1844 die erste Untersuchung auf dem Gebiete der organischen Chemie: Studien über die von Hess 1839 in ihrer Eigenartigkeit erkannte Zuckersäure. Diese ausgedehnte, mustergiltige und von Berzelius in seinem Jahresberichte sehr ausführlich referirte und auerkennend besprochene Arbeit diente ihm im Februar 1844 bei Erlangung der philosophischen Doctorwürde unter dem Titel »de acido saccharico ejusque salibus« als Dissertation.

Unmittelbar nach Absolvirung des pharmaceutischen Staatsexamens, als Heintz seine Studien freier gestalten konnte, wandte er sich der für ihn so bedeutungsvoll gewordenen physiologischen Richtung zu, durch Liebig's damalige glänzende und bahnbrechende Arbeiten mächtig angeregt. Neben den mineralogischen und geognostischen Vorlesungen Gustav Rose's hörte er namentlich Anatomie bei Reichert und Physiologie bei Johannes Müller, dessen er in späteren Jahren seinen Schülern gegenüber oft in begeisterter Verehrung gedachte.

Wie emsig Heintz damals den chemischen Arbeiten oblag, geht daraus hervor, dass ihm die Arbeitsstunden im Rose'schen Laboratorium nicht genügten und er deshalb im elterlichen Hause ein kleines Privatlaboratorium einrichtete. Bereits in seinem fünften Studiensemester nahm er in dieses einzelne Schüler auf, welche er in der qualitativen Analyse unterwies. Bald kamen auch vorgerücktere Praktikanten hinzu, wegen derer die Einrichtungen von Jahr zu Jahr erweitert und vervollständigt werden mussten. So sah er sich nach Abchluss seiner Dissertationsarbeit im Besitze eines auch für die Ausführung grösserer Arbeiten ausreichenden Institutes, welches ihm

gestattete, sich von jetzt an auch wissenschaftlich ganz auf eigene FüÙe zu stellen.

Um jene Zeit wurde die bisher von Dr. Simon bekleidete chemische Assistentur an der Charité frei. Heintz bewarb sich um dieselbe und trat, da sie ihm sofort übertragen wurde, in nähere persönliche und wissenschaftliche Beziehungen zu Schönlein. Anfangs des Jahres 1846 habilitirte er sich auf Grund besonderer ministerieller Erlaubniss und las vorwiegend über Zoochemie und physiologische Chemie. Sein Laboratorium erfreute sich stets wachsenden Zuzuges jüngerer Chemiker, welche er wiederholt bis zur Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten leitete. Auch seinen Freund E. Brücke, den bald berühmt gewordenen Wiener Physiologen, finden wir in jener Zeit unter seinen Praktikanten.

Es war ein frohes, arbeits- und genussreiches Leben, welches der Berliner Privatdocent Heintz führte. Er stand als eines der angesehensten Glieder in einem gröÙeren Kreise junger bedeutender Gelehrter, in deren Verein er die Berliner physikalische Gesellschaft mit ins Leben rief. Der damals begründete eigene Hausstand, welchen Frau Elise zum heitersten und behaglichsten Heim schuf, zog viele Freunde an, die sich auch in später Zeit noch des lebhaften geistigen Verkehrs erinnernd erfreuten und erfreuen. Freilich warf auch ein grosser Schmerz seinen Schatten in jene Tage: der frühe Tod des einzigen Söhnchens. Die Geburt eines fröhlich gedeihenden Töchterchens aber half bald zur Heilung der Seelenwunde.

Die Arbeiten Heintz's aus jener Berliner Periode gehören selbstverständlich grösstentheils der physiologischen Richtung an. Veranlassung und Material für dieselben bot die Stellung an der Charité reichlich. Wiederholt beschäftigten ihn die Verbindungen des Harnstoffes und seine quantitative Bestimmung, namentlich in pathologischen Formen. Hatte man sich bisher darauf beschränkt, diesen Körper unter beträchtlichem Verluste als Nitrat abzuscheiden und so zu wägen, so führte Heintz jetzt zum erstenmale in die quantitative Analyse organischer Gemenge das Princip ein, einzelne Stoffe nicht als solche, sondern in Gestalt glatt entstehender Zersetzungsprodukte zur Wägung zu bringen. Er wandelte den Harnstoff durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure in Ammonsulfat um, ermittelte den Ammoniakgehalt desselben und brachte die Menge des von vornherein in Salzform anwesenden Ammoniaktes in Abzug. Etwaige Einflüsse normaler und pathologischer Harnbestandtheile auf die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens wurden auf das sorgfältigste studirt, und die Nothwendigkeit der anzubringenden Correktion in wiederholten Arbeiten dargethan, zu welchen die ihm gegenüber öfters erneuerte Behauptung der Abwesenheit von Ammonsalzen im Harn zwang. Untersuchungen über harnsaure Sedimente und die Ermittlung der

secernirten Harnsäuremengen, ferner die Entdeckung des Kreatinins als normalen Harnbestandtheiles, der Nachweis dass nur dieses und nicht, wie Liebig gefunden zu haben glaubte, daneben auch Kreatin vorkomme, gehören dem gleichen Gebiete an; ebenso auch die Auf- findung der Bernsteinsäure in der Echinocockenflüssigkeit, eine grössere Arbeit über die Zusammensetzung der Knochen und manche andere mehr. Von ihm aus wurde er zur Verbesserung der Methoden für die quantitative Ermittlung und Analyse pflanzlicher und thierischer Aschen, für die Scheidung der Magnesia von den Alkalien und für Bestimmung der Phosphorsäure, sowie zu Arbeiten über phosphorsaure Salze des Bleies und Mangans angeregt. In den mit Hilfe einer heissen Chlorbleilösung aus Alkaliphosphaten erhaltenen Niederschläge entdeckte Heintz den von Berzelius übersehenen Chlorgehalt, und gelangte in Folge dessen zur künstlichen Darstellung des Pyromorphits und des dem Wagnerit entsprechenden zweiten Bleiphosphatchlorürs, sowie zur Anwendung von salpetersaurem Blei behufs Gewinnung halogenfreier phosphorsaurer Salze. Einer umfang- und ergebnissreichen Arbeit über Wismuthverbindungen — ursprünglich zum Zwecke der Ermittlung der atomistischen Zusammensetzung des Wismuthoxydes unternommen, — welche schon im Jahre 1844 veröffentlicht und wiederholt ergänzend wieder aufgenommen wurde, sowie der Unter- suchung der Milch des Kuhbaumes und anderer kleinerer, dem phy- siologischen Kreise nicht angehörender Abhandlungen darf hier nicht vergessen werden. Während dieser rastlosen Laboratoriumsthätigkeit wurde gleichzeitig ein grosses Handbuch der Zoochemie und physio- logischen Chemie geplant und in Arbeit genommen, von welchem jedoch nur der erste Theil ¹⁾ erschien.

Als an der Universität Halle der Lehrstuhl für reine Chemie durch Marchand's Tod verwaist war, wurde Heintz auf denselben berufen und siedelte zu Ostern 1851 als Extraordinarius nach der alten Saalestadt über. Das chemische Institut, für welches weder ein eigenes Haus noch Räume in einem anderen universitätischen Ge- bäude vorhanden waren, wurde aus Marchand's Wohnung in das Gruber'sche Haus, Ecke der Barfüsserstrasse und Schulgasse, verlegt, wo es die eine Hälfte des Erdgeschosses einnahm, während die andere der Hauseigenthümer, das erste Stockwerk Heintz selbst bewohnte. Der Etat war klein, der Raum deshalb äusserst beschränkt. Vom Flur aus trat man zunächst in den Arbeitsraum des Professors, aus diesem in das einzige Zimmer für Assistenten und Praktikanten, an welches sich eine enge Küche für die gröberen chemischen Arbeiten anschloss, deren einziges Fenster dem Schwefelwasserstoff gewidmet

¹⁾ Lehrbuch der Zoochemie von H. W. Heintz. Berlin, G. Reimer, 1853.

war. Hinter ihr und beträchtlich höher, über der Thoreinfahrt in den Hof gelegen und nur durch eine Leiter zugänglich, war noch ein niedriger, das Aufrechtstehen erwachsener Personen nicht gestattender Raum, in welchem Vorräthe an Chemikalien und Utensilien neben unbrauchbar gewordenen Inventarstücken lagerten. Der Hörsaal befand sich im tief liegenden Hintergebäude. Er war bis zu seiner Erhebung zur Stätte wissenschaftlicher Lehre Pferdestall gewesen und fasste ausser einigen im Zimmer des Professors nicht unterbringbaren Sammlungsschränken 24 Zuhörer. Neben ihm und nur von ihm aus betretbar war das ehemalige Kutscherstübchen, jetzt — behufs Gewinnung einer Schlafkammer in zwei Räume getheilt — die höhlenartige Assistentenwohnung.

Es ging da eng her, aber gemüthlich. Als ich Ostern 1853 von Heintz als Hilfsassistent in das Laboratorium aufgenommen wurde und sich gleichzeitig sechs Praktikanten anmeldeten, musste der die Höhle bewohnende alte treue, von Berlin mit herübergekommene Assistent Wilhelm Bär die im Auftrage des Landesökonomie-Kollegiums noch auszuführenden Getreideaschenanalysen brummend unterbrechen und auf die besseren Zeiten der grossen Ferien vertagen; Freund Heidenhain aber musste seinen festen Platz aufgeben und theils beim Professor, theils — und zwar zur jedesmaligen tiefen Entrüstung der leider sehr fleissigen sechs Praktikanten — in unserer einzigen Abzugskapelle arbeiten.

In dieser räumlichen Beschränkung führte Heintz seine ausgedehnten, schon in Berlin begonnenen epochemachenden Arbeiten über die Fette aus, welche ihm damals in der chemischen Welt den ebrenvollen Spitznamen »Fettreich« eingetragen haben.

Im unmittelbaren Anschlusse an Liebig's Verfahren zur Trennung flüchtiger Fettsäuren durch fraktionirte Sättigung und Destillation, schuf Heintz die Methode der fraktionirten Fällung für die Scheidung von Gemengen nicht flüchtiger, in ihren chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehender Verbindungen, und benutzte zum erstenmale das Constantbleiben sehr genau ermittelter Schmelzpunkte als Kriterium ihrer Reinheit. Durch die hohe Virtuosität, zu welcher er die Handhabung dieses Verfahrens ausbildete, gelang es ihm, in unermüdlicher Arbeit sich und die Wissenschaft aus dem Chaos, in welchem sich die Kenntniss der festen Fettsäuren damals trotz oder vielleicht besser wegen der zahlreichen vorausgegangenen Untersuchungen befand, herauszuarbeiten.

Anstoss für diese einen Zeitraum von etwa acht Jahren fast allein in Anspruch nehmenden mühsamen Forschungen gab ihm der von E. Brücke in seinem Laboratorium ohne Erfolg angestellte Versuch, reine Margarinsäure aus dem Menschenfette darzustellen, welches nach Chevreul ein Gemenge nur zweier einfacher Fette — des Oleins

und Margarins — sein sollte. Heintz vermuthete sofort, dass der krystallisirbare Antheil des Menschenfettes mehrere feste Säuren enthalte. Die fraktionirte Fällung der alkoholischen Lösung, damals mit Bleiacetat ausgeführt, lieferte ihm vier anscheinend reine Bestandtheile, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$, Anthropfinsäure $C_{17}H_{32}O_2$ und Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, von denen indessen bald die zwei mittleren in neuer Untersuchung wieder verschwanden, indem sich beide als Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure auswiesen. Die qualitative Uebereinstimmung der nur in Folge veränderter quantitativer Mischungsverhältnisse verschiedenartig erscheinenden Fette aus den Geweben der Hausthiere und ihre relativ einfache Natur, ging mit dem trotz aller Einsprachen sicheren Nachweise der Nichtexistenz der anscheinend so wohl charakterisirten und fest geglaubten Margarinsäure aus diesen Arbeiten klar hervor. Die Gründe für die früheren Irrthümer wurden bis ins minutiöseste klar gelegt, daneben die Zusammensetzung des Olivenöles und des festen Theiles der Butter ermittelt, und betreffs letzterer die von Görgey für das Palmöl vermuthete Gesetzmässigkeit des Vorkommens nur solcher Säuren von paariger Kohlenstoffatomanzahl bestätigt, und endlich der Wallrath wiederholter resultatreicher Durchforschung unterzogen. Dass Heintz die von ihm zuerst in wirklich reinem Zustande erhaltenen hochmolekularen Fettsäuren auf ihr Verhalten bei der trocknen Destillation mit oder ohne überschüssige Basen prüfte, um ältere, an unreinen Materialien gewonnene Angaben auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen und richtig zu stellen, lag nahe. Die in der Natur nicht vorkommende Säure mit 17 Kohlenstoffatomen baute er synthetisch aus dem Aether auf und gab ihr den von ihm aus der Reihe der bekannten Verbindungen gestrichenen Namen Margarinsäure zurück.

Während der Jahre, in welchen diese zur Klassicität durchgebildeten Untersuchungen gepflogen wurden, verbesserte Heintz mit Erfolg einzelne Methoden der organischen Elementaranalyse, so die Bestimmung des Schwefels und Stickstoffs. Allgemeinen Eingang haben seine Vorschriften allerdings nicht gefunden, zumeist wohl weil sie den Chemikern umständlicher erschienen, als es der nothwendige Grad der Genauigkeit der Resultate verlangte. Sie sind aber auf das feinste durchgebildet und sprechende Zeugnisse für die ausserordentlich subtile und gewissenhafte Art, in welcher Heintz arbeitete. Dass später bequemere und ebenso genaue an ihre Stelle traten, beeinträchtigt natürlich ihren Werth für die damalige Zeit nicht im geringsten. Aus derselben Periode stammen ferner einige Mineralanalysen, wie z. B. die ersten Arbeiten über den Stassfurtit, sowie der mit grösster Sorgfalt geführte Nachweis der Unwägbarkeit der Wärme. Auch an den theoretischen Discussionen der Zeit hat Heintz schon damals klärenden Antheil genommen.

Schon vor dem Abschlusse der Arbeiten über die Fette fand das stets dringender werdende Bedürfniss einer Vergrösserung des Laboratoriums eine wenigstens theilweise Befriedigung. Der Professor der pharmaceutischen Chemie, Steinberg, verstarb. Seine Stelle wurde nicht wieder besetzt, Heintz dafür 1855 zum Ordinarius ernannt, und das Eigenthum des pharmaceutischen Institutes dem chemischen Laboratorium überwiesen. Letzteres musste jetzt entsprechend seiner vergrösserten Aufgabe erweitert werden. Es geschah dies durch Hinzunahme der auf der linken Seite des Flares im Erdgeschosse des Gruber'schen Hauses gelegenen, aus drei mässigen Wohnzimmern und einer Küche bestehenden Wohnung, in welche das Praktikantenlaboratorium verlegt wurde. Der Hörsaal kam in das Vorderhaus und fasste etwa 40 Zuhörer. Sein früheres Lokal wurde in ein Laboratorium für Untersuchung von Braunkohlen auf ihre Destillationsprodukte umgewandelt und später, als ich nach meiner Rückkehr aus Amerika als Heintz's Privatassistent wieder nach Halle kam, mir als Wohnzimmer eingeräumt.

Im Jahre 1856 wendete Heintz sich neuen Zielen zu. Er nahm zunächst ältere Arbeiten wieder auf, so die Untersuchung der Zuckersäure, deren Ester und Amid er unter Ueberwindung grosser Schwierigkeiten darstellte, und versuchte Vorstösse in andere, namentlich synthetische Forschungsgebiete. So entstanden die Arbeiten über die Einwirkung des Chlorschwefels auf die Salze organischer Säuren, über Umsetzungen des Chloroforms und das Verhalten der Chlorüre organischer Säureradiale. Waren die Ausbeuten dieser Versuche theilweise auch von untergeordneter Bedeutung, so haben sie doch zu dem grossen Arbeitscyklus über die Derivate der Monochloressigsäure geführt.

Kekulé hatte kurz vorher aus ihr durch Behandlung mit Alkalien Glycolsäure gewonnen. Dem entsprechend dachte Heintz mit Hilfe der Natriumalkoholate vielleicht die Homologen der Glycolsäure darstellen zu können. Wenn eine solche Erwartung, heute ausgesprochen, bei anderen Chemikern ein erstauntes Lächeln hervorrufen würde, so ist es eben Heintz's Arbeit gewesen, welche die Nichterfüllbarkeit derselben erst dargethan und die Gründe klar gelegt hat. Die Reaktion führte zur Entdeckung der Aetherglycolsäuren. An die Darstellung der Aeth-, Meth- und Am-Oxacetsäure schloss sich die der Phen- und Kresoxacetsäure an. Die Umsetzungen derselben wurden eingehend studirt und schliesslich ihre Constitution vollkommen aufgeklärt. Der Beginn dieser Arbeiten fällt noch vor die Zeit der heftigen Discussion zwischen Kolbe und Wurtz über die Basicität und Constitution der Milchsäure und hat einige der wichtigsten Beiträge zur schliesslichen Beantwortung der damals im Vordergrunde theoretischer Interessen stehenden Frage geliefert.

Vom Jahre 1861 folgen die Arbeiten über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloressigsäure, mit der Auffindung und klassischen Untersuchung der Di- und Triglycolamidsäure. Dass dabei auch das Glycocoll und die Glycolsäure selbst wiederholt in den Bereich der Untersuchung gezogen werden mussten, versteht sich von selbst. So wurde Heintz zum Entdecker des dem Glycocoll isomeren Glycolsäureamides, des Aethyl- und Diäthylglycocolls, des Aethylglycolamides, der Acetylglycolsäure u. a. m. Neben der aus Chloressigsäure entstandenen Glycolsäure fand er die kurz vorher von Wurtz bei der Oxydation des Diäthylenglycols gewonnene Diglycolsäure, lehrte dieselbe in reichlicher Ausbeute gewinnen und untersuchte ihre Salze, Ester, Amide u. s. w. Auch mit den schwefelhaltigen Derivaten der Glycolsäure, der Thioglycolsäure und Thiodiglycolsäure beschäftigte er sich wiederholt. Dem gleichen Gebiete gehören ferner nach dem Jahre 1869 umfangreiche Arbeiten über die Abkömmlinge der halogensubstituirten Propionsäuren und der Milchsäure an. Nebenher führte Heintz zahlreiche Mineralanalysen, namentlich des Stassfurter Abraumsalzes und des Boracites, aus, stellte den letzteren nach Ermittlung seiner wahren Zusammensetzung künstlich im krystallisirten Zustande dar und lieferte eine Reihe von Beiträgen zur analytischen Chemie. Unter den Mittheilungen aus seinem Laboratorium treten jetzt auch in grösserer Zahl Schülerarbeiten auf, welche mehrfach die Ammoniakverbindungen der Zink-, Nickel- und Kupfersalze betrafen. Auch Lossen's Entdeckung des Hydroxylamins ist damals bei Heintz gemacht worden.

Mittlerweile war ein lange Zeit vergeblich angestrebtes Ziel — die Gewinnung eines eigenen geräumigen Laboratoriumsgebäudes, welches die sich ständig vergrössernde Praktikantenzahl aufzunehmen vermochte — erreicht worden. Zu einem zweckmässigen Neubau allerdings waren die Mittel nicht erhältlich. Als jedoch die chirurgische Klinik in einen solchen verlegt worden war, wurde ihr altes Haus zum chemischen Laboratorium um- und ausgebaut. Ein aufgesetztes Stockwerk lieferte überdies eine genügend geräumige Wohnung für den Professor, ein schmaler Landstreifen zwischen dem Gebäude und dem vorbeifliessenden Saalarne Platz für Anlegung eines Gärtchens, dessen Besitz lange Zeit ein unerfüllter Lieblingswunsch Heintz's war. In diesem Hause, welches zu Ostern 1863 bezogen wurde, hat Heintz noch fast 18 Jahre lang gelehrt und geforscht, in ihm seinen letzten Athemzug gethan.

1873 fing Heintz an, in den Ammoniakderivaten des Acetons ein neues, unter seinen Händen ungeahnt fruchtbar gewordenenes Arbeitsfeld zu bebauen, welchem er bis zu seinem Tode treu geblieben ist. Wo mehrere namhafte Chemiker nur ein einziges Produkt, das Acetonin, gefunden haben wollten, da entdeckte Heintz zahlreiche,

eigenthümlich gebildete basische Verbindungen, deren genaue Erforschung auch auf die Constitution der schon bekannten Condensationsprodukte des Acetons, des Mesityloxydes und Phorons, neues Licht geworfen und die neue Aera der Ketonsynthesen eingeleitet und eröffnet hat. Zunächst wurden das Diacetonamin und Triacetonamin gewonnen und nach Verbindungen und Metamorphosen genau studirt. Aus ersterem wurde durch Behandlung seiner Salze mit Kaliumnitrit der Diacetonalkohol gewonnen, dieser dann auch unter den Produkten der Einwirkung starker Kalilauge auf Aceton aufgefunden, und durch wasserentziehende Mittel glatt in Mesityloxyd übergeführt. Das Triacetonamin dagegen lieferte als Imidbase mit Salpetrigsäure eine Nitrosoverbindung, welche erst beim Erwärmen mit Alkali in Stickstoffgas, Wasser und Phoron überging. Bei der Oxydation des Triacetonamins mit Chromsäuregemisch resultirte eine der Diglycolamid-säure analoge Verbindung, die Imido-dimethylessig-dimethylpropion-säure, bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die beiden Acetonbasen das Diaceton- und Triacetonalkamin. Damit, sowie durch die Additionsfähigkeit des Diacetonamins für Blausäure und seine Ueberführung in die Amidotrimethyloxybuttersäure war bewiesen, dass die beiden Ausgangsverbindungen selbst noch Ketoneigenschaften besitzen. Neben ihnen waren schon früher zwei sauerstofffreie, durch Wasseraustritt aus ihnen entstehende Verbindungen gefunden und als Dehydrodi- und Dehydrotriacetonamin bezeichnet worden. Später entdeckte Heintz bei Zersetzung des Triacetonamins mit rauchender Salzsäure das Dehydropentacetondiamin, und zuletzt unter den direkt aus Aceton und Ammoniak entstehenden Basen auch noch das zwei-säurige Triacetondiamin, welches sich durch einen Mehrgehalt der Elemente des Wassers von dem angeblichen Acetonin unterscheidet und durch Säuren in Ammonium- und Triacetonaminsalz gespalten wird.

Noch vor dieser letzt vollendeten Arbeit seines Lebens hatte Heintz in der Umsetzung zwischen Diacetonamin und Aethylaldehyd, Bittermandelöl und Vanillin eine der Bildung des Triacetonamins analog verlaufende, allgemeiner Anwendung fähige neue synthetische Methode aufgefunden, welche weite Perspektiven eröffnete. Mit der Aufklärung der Constitution dieser »Aldehyddiacetonamine« und der eingehenderen Untersuchung einer neu entdeckten schwefelhaltigen Acetonbasis war Heintz in der zweiten Hälfte des Jahres 1880 beschäftigt, als der Tod seine Arbeit für immer abbrach.

Schon der blosse Ueberblick über die im Anhang zu dieser Lebensskizze gegebene Zusammenstellung der Titel aller Publikationen unseres Freundes erfüllt mit Bewunderung für seinen nie erlahmenden treuen Forscherfleiss. Diese Bewunderung steigert sich bei eindringendem Studium all jener Arbeiten, wenn die Fülle der Einzelbeobachtungen

auf uns wirkt und wir die Wege nachgehen, die Er gewandelt ist, die Er erschlossen hat; sie wächst aber noch mehr wenn wir wissen, dass Heintz bei seiner Arbeit nur in sehr geringem Maasse und eigentlich nur während seiner letzten Lebensjahre die Mithülfe jüngerer Kräfte in Anspruch nahm. Als ich von Ostern 1857 bis Herbst 1859 sein Privatassistent war — vorher hatte er keinen solchen gehabt und später viele Jahre lang auch nicht — habe ich an seinen wissenschaftlichen Arbeiten fast nichts zu thun gehabt, als während seiner Rundgänge im Praktikantenlaboratorium den Verlauf begonnener Operationen zu überwachen und vor Unfällen zu hüten. Die Monochlor-essigsäure, welcher er damals in grossen Mengen bedurfte, hat er grösstentheils selbst dargestellt, jede aus jener Zeit von ihm veröffentlichte Elementaranalyse selbst gemacht. Ich war mit gelegentlichen Auftragsanalysen und der Durchführung der von uns gemeinschaftlich veröffentlichten Untersuchungen beschäftigt, hatte auch wohl einmal für ihn die Runde im Laboratorium zu machen. Unter steter kontrollirender Theilnahme liess er mir dabei die grösstmögliche Selbstständigkeit, und zog mich andererseits zu jeder seiner Beobachtungen hinzu, besprach mit mir jeden auftauchenden Gedanken und Arbeitsplan immer mittheilend und anregend.

Wer die Heintz'schen Abhandlungen aufmerksam durchliest, wird auch ohne je dabei gewesen zu sein eine klare Anschauung von der Art, wie Heintz arbeitete, gewinnen. Er geht in seinen Berichten den während der Experimentaluntersuchung verfolgten Weg noch einmal genau nach, lässt die gewonnenen Ergebnisse sich historisch, wie sie sich ihm selbst in mehr oder weniger mühevoller Arbeit offenbarten, vor unseren Augen entwickeln. Dabei erspart er dem Leser auch Umwege und Irrgänge nicht, wenn solche vorkamen. Dem Geschmacke Vieler erscheinen deshalb Heintz's Publikationen oft allzubreit. Sie haben aber vor unzählbaren anderen den Vorzug, dass man nach ihren Angaben wirklich arbeiten kann, ohne dabei selbst erst wieder Entdecker und Forscher sein zu müssen. Sie sind darin der Ausdruck der unendlichen Wahrhaftigkeit ihres Urhebers, welchem vor allen Dingen die unbedingt sichere Feststellung der Thatsachen am Herzen liegt, dem es darauf ankommt vollständig zu überzeugen, aber nur mit denselben Mitteln, durch welche seine eigene Ueberzeugung sich herausgebildet, ja zuweilen aus der Fülle verwickelter Thatsachen sich zu Tage gerungen hat. Dabei hat die anscheinend geringfügigste Einzelheit, wenn sie eine sicher beobachtete Thatsache ist, für ihn an sich den gleichen inneren Werth wie die folgenschwerste, kann doch jene zu dieser werden! Wenn auch oft von bestimmter theoretischer Grundlage ausgehend, haben seine Arbeiten doch niemals den Charakter blosser experimenteller Prüfung einer vorher fertigen Hypothese, bei welcher Mancher sich mit einem

Bruchstücke der Wahrheit begnügt, wo die ganze Wahrheit nur wenige Schritte abseits vom Wege und an sich leicht erreichbar liegen bleibt. Heintz sucht sich die Thatsachen nicht aus, sondern lässt sich rückhaltslos von ihnen führen. Deshalb giebt es für ihn auch keine Nebenprodukte chemischer Vorgänge. Als er des Glycocolls als Ausgangsmaterials für eine geplante Arbeit bedarf und dasselbe leichter als aus Galle oder Leim nach den Angaben von Perkin, Duppa und Cahours aus Chloressigsäure und Ammoniak in ausreichender Menge darstellen zu können hofft, entdeckt er die Di- und Triglycolamidsäure und weist dann nach, dass ausser diesen und Glycocoll kein anderes Produkt der Reaktion gebildet wird; als er die Angabe Vincent's, dass Aceton bei der Behandlung mit Ammoniak die Methylaminbasen liefern, zu prüfen unternimmt, findet er diese nicht, sondern in dem Rückstande, welcher nach Staedeler und Mulder Acetonin $C_9H_{18}N_2$ enthalten soll, anstatt dieses Körpers die Fülle der Acetonaminbasen. Die neuen Körper werden jedesmal erschöpfend untersucht, aber immer kehrt er zu dem Rohprodukte zurück, so lange bis sein letzter Bestandtheil isolirt und der Vorgang in seiner Gesamtheit — allen seinen Phasen und Richtungen — klar gestellt ist.

Zur Entwicklung der allgemeinen theoretischen Anschauungen hat Heintz einigemal in besonderen Aufsätzen das Wort ergriffen. Gelegentlich der Arbeiten Williamson's über die Aetherbildung und Gerhardt's über die Säureanhydride suchte er (1853) gegenüber der Unitätstheorie des letzteren und der in der Ausbildung begriffenen Typentheorie die alte, auf Berzelius' dualistischer Anschauung fussende Ansicht über die Constitution der organischen Verbindungen zu vertheidigen, da die neuen Thatsachen — freilich, wie er ausdrücklich zugiebt, vielleicht mit Ausnahme der Existenz der durch Destillation nicht zersetzbaren sogenannten gemischten Aether — sich durch sie erklären und in ihrer Formel schreibweise versinnbildlichen lasse. Nach 1857 fand ich ihn als ausgesprochenen Gegner der Typentheorie, so dass es fast täglich lebhaftes Dispute gab, in denen über die Begriffe von Radical, Atom und Molekül manchmal heftig gestritten wurde. Es handelte sich dabei selbstverständlich zumeist um das Atomgewicht des Sauerstoffs und den Wassertypus, denn der des Ammoniaks wurde ja überhaupt zuerst zugegeben und auch von Heintz 1857 bei seinem Aufsätze über die Constitution des Harnstoffs angewendet. Da die Unterredung im Laboratorium stets in englischer Sprache geführt wurde, welche mir in Amerika geläufig geworden war, so gab es auch Missverständnisse, die den Kampf oft in lautem Lachen enden liessen. Zuweilen aber wurde er, namentlich Mittwochs, wo wir Assistenten regelmässig am Heintz'schen Mahle theilnahmen, auch bei Tische und dann Deutsch fortgesetzt, so dass Frau Elise als gestrenge

Hüterin des Hausgesetzes auftreten musste, nach welchem am häuslichen Herde chemische Gespräche zu ruhen hatten. Mir haben diese Dispute ungemein viel genützt. Wenn ich die siegesgewissesten Gründe in's Feld geführt zu haben glaubte, wurde mir oft die Mahnung, bessere Waffen zu schaffen, zugerufen, und ich durchwühlte mit doppeltem Eifer Abends Lehrbücher und die chemischen Journale, um sie aufzutreiben, habe den Gegner auch in begründetem Verdachte, dass er den für die neue Lehre jugendlich begeisterten Schüler oft nur deshalb so schwer reizte, damit dieser sich desto gründlicher durch eigene Thätigkeit in die Originalliteratur ein- und zur Freiheit durcharbeite. Nach einiger Zeit wurde dann auch ein vorläufiger Friede dahin abgeschlossen, dass der Chef die vorläufige Zweckmässigkeit des Wassertypus und seine Vorzüge gegenüber den dualistischen Formeln zugab und der Assistent erklärte, für alle Zeiten von dem Glauben an allein seligmachende Theorien geheilt zu sein. Es geschah dies, als ersterer letzterem zu dessen ganz besonderer Freude das Manuskript der »Beiträge zur Kenntniss der Zuckersäure und ihrer Verbindungen« (Anfangs 1858) vor Absendung an Poggendorff's Annalen zeigte. Der Wassertypus war nun concedirt, freilich damit noch nicht das Sauerstoffatomgewicht und der Kampf um dieses konnte mit aller Lust fortgesponnen werden, bis wir uns — soeben darüber einig geworden — im Herbste 1859 trennen mussten.

Die Typentheorie war für Heintz nur ein kurzes Durchgangsstadium zur Structurchemie, welche den von jener entwickelten Werthigkeitsbegriff consequenter, umfassender und freier, der Anpassung an die Thatsachen fähiger zum Ausdruck brachte. Heintz war der erste, welcher das von Butlerow aufgebrachte Wort »chemische Struktur« annahm und den ihm zu Grunde liegenden Begriff wesentlich entwickeln und feststellen geholfen hat. Es geschah dies theilweise gelegentlich seiner Arbeit über die Aethyldiglycolamidsäure (1864) und in einer gegen Markownikoff's Einwendungen gerichteten kurzen Abhandlung in der Zeitschrift für Chemie (1865), sowie später (1871) in wiederholter Abwehr der Kritiken Kolbe's bezüglich der Constitution der Glycolamidsäuren. Heintz schloss die Discussion allerdings sehr bald ab, indem er die Grundverschiedenheit in den streitenden Anschauungen dahin präcisirte, dass Kolbe an die wahrhafte Eigenexistenz der Radicale in den Verbindungen glaube, »sonst würde ihm nicht Methyl etwas anderes sein als Methylen plus Wasserstoff«, und die Aussichtslosigkeit weiterer Verständigungsversuche darin fand, dass dieser principielle Unterschied »erst in Abzug gebracht werden muss, wenn es möglich werden soll, zu beurtheilen, ob unsere Ansichten über die Constitution einzelner chemischer Verbindungen harmoniren oder nicht«.

Jene mit gewissenhaftester Vor- und Umsicht gepaarte geistige Freiheit, welche Heintz in theoretischen Fragen und Anschauungen gegenüber seinen waren, hat er bis zum Ende bewahrt. Die Gefahr dogmatischer Verknöcherung war für ihn absolut nicht vorhanden. Seine höchst umfassende Literatur- und Thatsachenkenntniss, sein klarer Verstand, gepaart mit dem tiefsten Wahrheitsbedürfnisse und warmer, ihn ganz erfüllender Liebe zu seiner Wissenschaft hätten ihm auch weiter noch, als ihm zu leben vergönnt war, die Fähigkeit erhalten, mitzugehen und mitzuschaffen und jene Jugendfrische des Geistes und Gemüthes gewahrt, welche den Verkehr mit dem mehr als Sechzigjährigen auch für junge Menschen zu einem belebenden und genussreichen machten.

Trotz des Leidens, welches ihn in den letzten Jahren zuweilen heimsuchte und ihn einmal sogar befürchten liess, er werde auf die ihm immer tiefstes Bedürfniss gewesene wissenschaftliche Arbeit verzichten müssen, merkte man ihm seine Jahre nicht an. Noch schritt er aufrecht und leicht, noch glänzte sein Auge in Ernst und Scherz fast wie das eines Jünglings. Nach der Ferienruhe des Herbstes 1880 freute er sich wie vor mehr als zwanzig Jahren auf den Wiederbeginn der Vorlesungen; denn wie die Forscherthätigkeit, so war ihm auch sein Lehramt und der Umgang mit der Jugend Herzenssache. Pflicht und Neigung flossen überhaupt bei ihm in Eins zusammen. Seine Empfindungsfähigkeit für die Schönheiten der Natur und des Menschenlebens war ihm unverkümmert geblieben wie seine Lust an fröhlichem Scherz, und sein Lachen klang so hell und herzlich wie je. Waren ihm auch die Tage angebrochen, die uns nicht mehr ganz gefallen wollen, sie hatten die Harmonie seines Wesens nicht gestört. Wo so viele Andere trübe und krittlich werden, da hatte freundliche Milde bei ihm ganz die Oberhand erhalten, und selbst jene Herbheit, mit welcher er in jüngeren Jahren ihm nahender Unwahrhaftigkeit und anspruchsvoller Untüchtigkeit wohl entgentreten konnte, getilgt, — nicht durch Erlahmung der geistigen Kraft und sittlichen Energie, sondern durch innere harmonische Vollendung.

Und nun die Summe dieses Lebens?!

Nicht ein Heros an Anlagen und weit ausgreifendem Wollen, aber ausgestattet mit reichen Gaben des Geistes und Herzens, mit Scharfsinn, tiefem Erkenntnissdrange, keuscher Wahrhaftigkeit und ausdauernder Kraft, hat der Mann erreicht, was der Jüngling ersehnte.

Der Vorderen einer hat er in treuer Arbeit an der mächtigen Entwicklung seiner Wissenschaft mitgeholfen, und seinem Namen in ihrer Geschichte Dauer verliehen; die Saat seiner Lehre und seines Beispieles hat er in dankbarer Jugend aufgehen und Frucht für die Zukunft tragen gesehen. Hemmendes Ringen mit der Nothdurft des Lebens und schwere Schicksalsstürme blieben ihm erspart, und wenn

die Sorge, die Genossin aller Sterblichen, auch ihm nahe, so hat sie ihn meist nur gestreift, nie unheilbar verwundet. Er hat das Weib seiner Liebe gefunden, gewonnen und behalten, sein Herzenskind ist fröhlich herangewachsen und erblüht, die Enkel, welche sie ihm geschenkt, haben sich munter gedeihend um ihn geschaart. Mit zahlreichen guten und bedeutenden Menschen hat sein Weg ihn zusammengeführt, innige und dauernde Freundschaft ihn mit Vielen verbunden. Er konnte viel Liebe geben und hat viel Liebe empfangen.

Es war das äusserlich ruhige und doch geistig immer bewegte Leben des deutschen Forschers und Lehrers, welches er wacker und erfolgreich gelebt, und dessen reine Befriedigung er mit vollen Zügen genossen hat. So war er ein glücklicher Mensch, und er war werth es zu sein, der Unvergessliche!

Johannes Wislicenus.

Verzeichniss der von W. Heintz veröffentlichten Arbeiten.

(In den Ortsangaben bedeutet: B. Berichte der Berliner Akademie. D. Dingler's Journal. E. Erdmann's Journ. pr. Chem. F. Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie. G. diese Berichte. J. Jennische Annalen Phys. Med. K. Kolbe's Journal f. prakt. Chemie. L. Liebig's Annalen. M. Müller's Archiv. N. Zeitschr. für die gesammten Naturwissenschaften. P. Poggen-dorff's Annalen. W. Würzburger medicin. Zeitschr. Z. Zeitschr. f. Chemie.)

1842. Bemerkungen über den Alaun der Thonerde und des Eisenoxydes. P. 55, 331.

1843. Untersuchungen eines Asbestes vom Ural. P. 58, 168. — Ueber einen eigenthümlichen, durch das Elektroskop wahrnehmbaren Zustand des Glases. P. 59, 305. — Ueber den färbenden Bestandtheil des Feuersteins, Carneol's und Amethysts. P. 60, 519.

1844. Ueber die Zuckersäure und ihre Salze. P. 61, 315. — Ueber eine neue Säure im menschlichen Harn. P. 62, 602. — Ueber einige Verbindungen des Wismuths. P. 63, 55, 559.

1845. Bestimmung des Harnstoffs im Harn und Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs. B. 1845, 277. — Untersuchung der Milch des Kuhbaums. P. 65, 240. — Ueber die harnsauren Sedimente. L. 55, 45. — Ueber die quantitative Bestimmung des Harn-

stoffs, des Kalis und Ammoniaks im Harn. P. 66, 114. — Nachweisung der geringsten Mengen von schwefliger Säure. P. 66, 160. — Versuche über die Existenz einer sauren Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff. P. 67, 104.

1846. Quantitative Bestimmung des Harnstoffs. B. 1846, 135. R. 70, 126. — Ueber das Dumasin. B. 1846, 142. — Bemerkung zu Mäckerl's Arbeit über Entstehung von Fett aus Zucker mittels Galle. L. 59, 79. — Salpetersäure als Reagens auf Gallenbraun. M. 1846, 399. P. 70, 136. — Ueber das bei der Darstellung des Acetons als Nebenprodukt gewonnene brenzliche Oel. P. 68, 277. — Quantitative Bestimmung des Harnstoffs in krankhaft verändertem Harn. P. 68, 393.

1847. Auffindung des Kreatins im Harn. P. 70, 466. — Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile, namentlich der Phosphorsäure, in organischen Körpern. B. 1847, 225. — Rechtfertigung der Methode, den Harnstoff aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks zu bestimmen. E. 41, 282. — Neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern. P. 71, 145. — Quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen. P. 72, 113. 73, 455.

1848. Notiz über den Wassergehalt des salpetersauren Wismuthoxydes. E. 45, 102. — Neue Methode zur Scheidung der Magnesia von den Alkalien. P. 73, 119. — Ueber die Verbindungen des Bleioxydes mit Phosphorsäure. P. 73, 122. — Ueber die Krystallform des Kreatins. P. 73, 595. — Ueber die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit Manganoxydul. P. 74, 449. 75, 174. — Beiträge zur Kenntniss des Kreatins und Kreatinins. P. 74, 125.

1849. Notiz über die Milchsäure des Muskelfleisches. P. 75, 391. — Zusammensetzung der Knochenerde. P. 77, 267.

1850. Ueber die Natur der Säure im Magensaft. J. 1, 222. — Untersuchung der Echinococcenflüssigkeit. J. 1, 180. — Ueber den Wassergehalt krystallisirten Cholesterins. P. 79, 524. — Vorkommen der Bernsteinsäure im menschlichen Körper. P. 80, 114.

1851. Zerlegung des Menschenfettes und Trennung der fetten Säuren. P. 84, 238. — Ueber den in den Gallensteinen enthaltenen Farbstoff. P. 84, 106. — Eine neue allgemeine Trennungsmethode solcher Körper, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen. P. 84, 221. — Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. P. 85, 236.

1852. Zusammensetzung des Wallraths. P. 87, 21. 267. — Ueber das Hammelfett etc. P. 87, 553. — Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. P. 85, 424.

1853. Constitution des Alkohols, Aethers und der wasserfreien organischen Säuren. N. 1, 102. — Umwandlung der organischen Säuren $C_nH_nO_n$ in Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_n$. N. 1, 133. — Ueber die

- verschiedenen Methoden der Harnstoffbestimmung. N. 1, 357. — Zur Theorie der Wärme. N. 1, 417. — Zusammensetzung des Rindetalges. P. 89, 579. — Ueber die chemische Natur des Orons. N. 1, 447. — Ueber die Butter. P. 90, 137.
1854. Zusammensetzung und Eigenschaften der Fette und fetten Säuren. B. 1854, 207. — Zusammensetzung des Stearins. N. 3, 274. — Ueber den Wallrath. P. 92, 429, 588. — Schmelzpunkt und Zusammensetzung des reinen Stearins. P. 93, 431. — Wirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure. P. 93, 443. — Ueber das Aethyl. P. 93, 481.
1855. Vorläufige Notiz über das Olivenöl. E. 64, 111. — Destillationsprodukte der Stearinsäure. P. 94, 272. — Chemische Untersuchung des Margarits. N. 5, 301. — Ammoniakgehalt des Harnes. N. 5, 366. — Ueber die Fette. N. 6, 279. E. 64, 1. — Destillationsprodukte des stearinsäuren Kalkes. P. 96, 65.
1856. Verhalten des Chloroforms zu anderen Körpern. L. 100, 369. P. 98, 263. — Ueber die Natur des rohen Aethyls. E. 68, 183. — Einwirkung des Chlorschwefels auf Salze der Ameisen-, Essig- und Benzoesäure. P. 98, 458. — Einwirkung des Kalikalks auf Palmitinsäure. L. 107, 271.
1857. Künstliche Erzeugung einer 34 Atome Kohlenstoff enthaltenden Fettsäure. E. 70, 173. — Zusammensetzung des festen Theiles des Olivenöls. E. 70, 366. — Ueber die Constitution des Harnstoffs u. s. w. E. 72, 129. — Ueber die Margarinsäure. P. 102, 257.
1858. Neue Verbindungen der Zuckersäure. P. 105, 211. — Zusammensetzung des Stassfurtits. B. 1858, 673. — Einfacher Gasapparat zu organischen Analysen. P. 103, 142.
1859. Einwirkung von Chloracetyl und Succinylchlorid auf organische Salze. B. 1859, 407. — Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren. B. 1859, 554. — Ueber die Zusammensetzung des Boracits. E. 77, 338. — Ueber zwei neue Derivate der Zuckersäure. P. 106, 93. — Existenz ein- und zweiatomige Radicale enthaltender Anhydride und die Aetherbernsteinsäure. P. 108, 70. — Zusammensetzung des basisch oxalsauren Wismuthoxydes. L. 111, 205.

In Gemeinschaft mit J. Wislicenus:

- Ueber ein basisches Zersetzungsprodukt des Aldehydammoniaks. P. 105, 577. — Ueber die Aldehydsäure. P. 108, 101. — Ueber die Gänsegalle. P. 108, 547.
1860. Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren. B. 1860, 26. P. 109, 301, 470. — Zur Constitution der Zuckersäure und Weinsäure. P. 111, 165, 291. — Darstellung der Aethoxacetsäure u. s. w. P. 111, 552. — Ueber Kresoxacetsäure. P. 112, 76. — Künstliche Erzeugung

des Boracits. P. 110, 613. — Freiwillige Zersetzung des Alloxans. P. 111, 436, 112, 79.

1861. Ueber Stassfurtit und Boracit. N. 15, 155. — Constitution der Oxacetsäuren. B. 1881, 657. P. 114, 440. — Ueber Paraäpfelsäure. B. 1861, 660. P. 113, 280, 452. — Analyse des Kryolith und eines an KCl reichen Steinsalzes. N. 18, 131. — Darstellung der Glycolsäure. P. 112, 87. — Vorkommen des Ammoniaks im Harn. W. 2, 230.

1862. Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren. L. 122, 257. P. 115, 165. — On the composition of the amorphous deposit in healthy urine. Chem. Soc. 15, 467. — Analyse eines dichten Brauneisensteins. N. 19, 246. — Löslichkeit des oxalsauren Ammoniaks in Ammoniaklösungen. N. 20, 29. — Rubidiumgewinnung. N. 20, 29. — Verhalten des Glycolamides zu Basen und Säuren. L. 123, 315. — Acetoxacetsäureäther. L. 123, 325. — Darstellung und Basicität der Diglycolamidsäure. L. 124, 297. — Vorläufige Notiz über eine Aminsäure. P. 114, 632.

1863. Darstellung des Salpetersäureäthers und Scheidung der Aminbasen. L. 127, 43. — Analyse fast reinen Chlorkaliums aus Stassfurt. N. 22, 35. — Analyse zweier Steinsalzproben von Erfurt. N. 22, 291. — Ueber Diglycolimid, Diglycolaminsäure u. s. w. L. 128, 129.

1864. Ueber drei isomere Körper: Aethylglycolamid, Aethylglycocoll und Aethoxacetamid. L. 129, 27. — Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak. L. 130, 102. — Quantitative Bestimmung der Harnsäure. L. 130, 179. — Beiträge zur Kenntniss der Diglycolsäure. L. 130, 256. — Ueber Aethyldiglycolamidsäure. L. 132, 1. — Analyse verwitterten Feldspathes. N. 23, 249, 24, 46.

1865. Ueber ein Aethylderivat des Hydantoins u. s. w. L. 133, 65. — Gewinnung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen. L. 134, 129. — Beiträge zur Kenntniss der Glycolamidsäuren. L. 136, 213. — Ueber die Aether der Sulfoeyansäure, Thioglycolsäure und Thiodiglycolsäure. L. 136, 223. — Ueber den Stassfurtit. N. 25, 404. — Zur Lehre von der chemischen Structur. Z. 8, 408.

1866. Neue Bildungsweise des Dioxymethylens. L. 138, 40. — Einwirkung salpetriger Säure auf Glycolamidsäuren. L. 138, 300. — Einwirkung von salpetersaurem Kali auf Triäthylamin. L. 138, 319. — Einwirkung von Silberoxyd auf Dioxymethylen. L. 138, 322. — Diäethylglycocoll und Verbindungen. L. 140, 217. — Zur Kenntniss der Thiodiglycolsäure. L. 140, 226. — Produkte trockner Destillation glycolsaurer Salze. L. 140, 255. — Ueber Triglycolamidsäureäther u. s. w. L. 140, 264.

1867. Bestimmung der Menge unorganischer und organischer Substanz in Wasseru. F. 5, 11. — Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther. L. 141, 355. — Ueber phos-

phorsaures Zinkoxyd u. s. w. L. 143, 356. — Notiz über Darstellung des diglycolsauren Kalkes. L. 144, 97. — Einwirkung trocknen kohlensauren Natrons auf Monochloressigsäureäther u. s. w. L. 144, 95.

1868. Einfache Darstellung der Glycolamidsäuren aus Chloressigsäure. L. 145, 49. — Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll und Diglycolamidsäure u. s. w. L. 145, 214. — Constitution der Diglycolsäure. Neue Bildungsweise ihres Aethers. L. 147, 188.

1869. Constitution der Triglycolamidsäure. L. 149, 177. — Neue Bildungsweise des Glycolamides und Constitution des Harnstoffa. L. 150, 67. — Wiedergewinnung von salpetersaurem Uran. L. 151, 216. — Traubensäure, Ameisensäure und Glycolsäure aus Glycerin. L. 152, 325.

1870. Ueber die Kohlensäureäther des Glycolsäureäthers. L. 154, 257. — Einwirkung des Ammoniaks auf α -Chlor- und β -Jodpropionsäure. L. 156, 25. — Ueber diglycolamidsalpetersaures Silber. L. 156, 51. — Ueber das Verhalten der salzsauren Lösung der phosphorsauren Ammoniakkerde gegen Ammoniak. F. 9, 16.

1871. Ein Zink-Calcium-Doppelsalz der Aethylenmilchsäure. L. 157, 291. — Zersetzung der Aethylenchlor- und Aethylenjodpropionsäure beim Kochen mit Kalkmilch. L. 157, 295. — Ueber die Natur der Milchsäure des Fleisches. L. 157, 314. — Ueber Diäthylidenlactamidsäure. L. 160, 35. — Ueber Flückiger's Wasserglasreaktionen. D. 200, 396. — Zur Geschichte der Erkenntnis der Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure. K. 3, 69. Noch ein Wort über dieselbe. K. 3, 120.

1873. Ueber Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskellett organischer Verbindungen. L. 165, 33. — Ueber Didenlactamidsäure und Nitrosodidenlactamidsäure. L. 165, 44. — Notiz über ein Polyaceton. L. 169, 114. — Ueber die Darstellung des Alanins mittels Cyankallium. L. 169, 120. — Ueber die Ursachen der Coagulation des Milchcaseins durch Lab. K. 6, 379.

1874. Notiz zur Phosphorsäurebestimmung. F. — Ammoniakderivate des Acetons. L. 174, 133.

1875. Notiz über das Verhalten des Diacetonamins in der Hitze. L. 175, 252. — Notiz über die Platinverbindung des Dehydrodiacetonamins. L. 175, 382. — Ueber das Triacetonamin und einige seiner Salze. L. 178, 305. — Ueber Isotriacetonamin. L. 178, 326. — Ueber den Diacetonalkohol. L. 178, 342.

1876. Ueber Rückverwandlung von Tri- in Diacetonamin und eine fünfte Acetonbasis. L. 181, 70. — Zur Klärung. G. 9, 1572. — Berichtigung. G. 9, 1573. — Zur Kenntniss des Dehydrotriacetonamins. L. 183, 276. — Eine sechste Acetonbasis. L. 183, 283. — Ueber die durch Hydrogenisation des Di- und Triacetonamins entstehenden

Alkoholbasen. L. 183, 290. — Ein neues, zwei Ammoniakbasen enthaltendes Platinsalz. L. 183, 317.

1877. Nitrosotriacetonamin. L. 185, 1. — Reducirende Wirkung der Knochenkohle. L. 187, 227. — Zersetzung des Nitrosotriacetonamins durch Säuren. L. 187, 233. — Bildung von Phoron aus Nitrosotriacetonamin. L. 187, 250. — Beiträge zur Kenntniss des Diacetonamins u. s. w. L. 189, 214. — Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin. L. 189, 231. — Zur Klärung. G. 10, 261.

1878. Ueber die Ursache der Verfälschung des Vinylidiacetonamins. L. 191, 122. — Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette. F. 17, 160. — Ueber Amidotrimethyloxybuttersäure. L. 192, 329. — Produkte der Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin. L. 192, 339. — Ueber Benzaldiacetonamin. L. 193, 62. — Ueber Vanillodiacetonamin. L. 194, 55.

1879. Produkte der Oxydation des Di- und Triacetonamins. L. 198, 42. — Chromsäure Salze des Triacetonamins. L. 198, 87. — Platinchloridverbindung des salzsauren Harnstoffs. L. 198, 91.

1880. Ueber das Verhalten des Triacetonamins gegen Jodäthyl. L. 201, 90. — Ueber die Existenz des Acetonins. L. 201, 102. — Zwei Verbindungen des Harnstoffs mit Goldchlorid. L. 202, 264. — Notiz über Diäthylidenlactamsäure. L. 202, 375. — Notiz über eine Schwefel enthaltende Acetonbasis. L. 203, 236.

Johannes Wislicenus.





Autorenregister!

- A.**
- Abel, F., u. Deering, W. H., Ueber die Verbindungsform, in welcher der Kohlenstoff im Stahle vorhanden ist *R.* 2279*b*.
- Abelli, M., Ueber Ortho- und Metanitrobenzylchlorid *R.* 1232*a*; s. a. Schiaparelli, *Comptes rendus*.
- Abusy u. Festing, Ueber das Absorptionsspectrum einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff *R.* 953*a*.
- Abraham, K., Eine Bürette für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen *R.* 258*a*.
- Ackermann, R., Ueber das Rosten des Eisens *R.* 226*a*; Ueber die Reduktion des oxydirten Eisens mit Kohlenoxyd *R.* 783*a*.
- Agrestini, A., Ueb. einige Derivate des Hexahydronaphtalins *R.* 796*a*.
- Aitken, H., Behandlung bituminöser Stoffe *P.* 1515*a*.
- , R., Verfahren und Apparat zum Entgasen geschmolzener Substanzen *P.* 1692*a*.
- Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Azofarbstoffe aus Anthrol u. s. w. *P.* 449*a*; Cumidin *P.* 1121*a*; Farbstoffe a. Chrysoidinen und Diazverbindungen *P.* 1519*a*; Verfahren, um mit Hilfe von Wasserentziehung organische Verbindungen synthetisch herzustellen unter Anwendung saurer schwefelsaurer Alkalien *P.* 2541*b*; Darstellung schwefelhaltiger Basen aus Nitrosodimethylanilin bzw. Nitrosodimethylanilin *P.* 3030*b*.
- Albrecht, K., s. a. Will, W.
- Alechiq, A., Ueber das Diisocetyl *R.* 1224*a*.
- Alén, J. E., Nitroprodukte der Naphtylsulfosäuren *R.* 570*a*.
- Alexejaw, W., Ueber Lösungen *R.* 2273*b*; Ueber den Wärmeeffect bei der Bildung v. Lösungen *R.* 2275*b*.
- Allen u. Underwood, Ueber ein Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols *R.* 2510*b*.
- Allihn, F., Eine Druckflasche zur Verzuckerung der Stärke u. s. w. *R.* 2913*b*; Einwirkung d. verdünnten Salzsäure auf Stärkemehl *R.* 2920*b*.
- Amthor, C., Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren *R.* 803*a*.
- Anderson, s. a. Cameron.
- André, G., Ueber Bleiammoniumchloride u. Bleioxychloride *R.* 783*a*; Ueber ammoniakalische Bromide u. über Oxybromide des Zinks *R.* 954*a*; Ueb. einige Bleidoppelsalze *R.* 1494*a*.
- Andreasch, R., Ueber die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen *R.* 963*a*; Berichtigung 1185*a*; s. a. Maly, R.
- Andresen, M., Ueber Trichlorchinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorchinon *R.* 3066*b*.
- Anschütz, R., Einwirkung von Bromaluminium auf symmetrisches Dibromäthylbenzol u. Benzol 622*a*; Ueber

- unsymmetrisches Teträphenyläthan
 verschiedener Herkunft 2377*b*; Ueb.
 die Aethyloxalsäure 2412*b*; Ueber
 einige Bromsubstitutionsprodukte d.
 Aethans und Aethylens 2918*b*.
 Anschütz, R., u. Eltzbacher, F.,
 Eine neue Synthese des Anthracens
 623*a*; Die Synthese des unsymme-
 trischen Teträphenyläthans 1485*a*.
 Archbold, G., Ueber eine neue in-
 dustrielle Methode zur Fabrikation
 von Ganzzeug 350*a*.
 Armstrong, H. E., u. Miller, A. K.,
 Zur Kenntniss des Camphers 2255*b*;
 Zur Kenntniss des Metaisopropyl-
 methylbenzens 2748*b*.
 Arnaud, Untersuchungen über das
 Cinchonamin R. 2522*b*.
 Arnell, K. E., Ueber α -Chlornaphtyl-
 sulfosäure R. 570*a*.
 Arnold, C., Isolirung des in gewissen
 Lupinen enthaltenen giftigen Stoffes
 461*a*.
 Arnu, M., Neues Verfahren zur Fa-
 brikation von Anilin R. 418*a*.
 Aron, H., Metallodium für elektrische
 Zwecke P. 986*a*.
 Aronstein, L., Ueber die Umwand-
 lung des Propylbromids in Isopro-
 pylbromid durch d. Wärme R. 391*a*.
 Artémini, Conserviren von Fleisch
 P. 583*a*.
 Arth, G., Ueber das Mentylechlorid
 R. 2523*b*.
 Arzruni, A., s. a. Cossa, A.
 Aschan, O., Ueber die Einwirkung
 von Phenylsenföhl auf Amidofett-
 säuren 1544*a*.
 Aschenbrandt, H., Ueber Paradi-
 äthylbenzol R. 416*a*.
 Aschmann, C., Herstellung eines
 Antiseptiums, genannt »Antibac-
 terid« P. 2780*b*.
 Athenstädt, J., Darstellung essig-
 saurer Thonerde-Präparate P. 2327*b*.
 Atkinson, R. W., Einige Verbindungen
 des Antimon und Wismuth, welche
 zwei Halogene enthalten R. 1677*a*.
 Atwater, W. O., Zur Chemie der
 Fische 1839*b*.
 Aubin, E., s. a. Müntz, A.
 Austen, P. T., Ueber die Fällung
 von Zinnsture aus Natriumstannat
 R. 78*a*; Analyse des zinnsauren
 Natriums R. 2533*b*.
 —, u. Chamberlain, J. Ch., Schwe-
 felsaures Eisenoxydulammoniak als
 Reagens auf Salpetersäure R. 2533*b*.
 —, u. Hurff, G. B., Ueber die Re-
 duktion v. Eisenoxydlösungen R. 90*a*.
 —, u. Wilber, F., Reinigung des
 Fluorammioniums R. 3059*b*.
- B.**
- Bachmeyer, Wilh., Nachweis freier
 Schwefelsäure neben organischen
 Säuren R. 1111*a*.
 Bador, C., s. a. Engler, C.
 Badische Anilin- u. Sodafabrik:
 Monosulfosäure des β -Naphthylamins
 u. β -Naphthols P. 448*a*; Künstlicher
 Indigo P. 818*a*; Darstellung von
 in Wasser löslichen Verbindungen
 aus Alizarinblau und Sulfiten P.
 1892*b*; Neuerungen in dem Verfahren
 zur Darstellung des künstlichen Indi-
 gos P. 2540*b*.
 Baeyer, A., Ueber das Nitrosoox-
 indol und das Nitrosoindoxyl 769*b*;
 Ueber die Verbindungen d. Indigo-
 gruppe 2188*b*.
 —, und Becker, P., Paranitrobenz-
 aldehyd und Aceton 1968*b*.
 —, und Comstock, W., Ueber Ox-
 indol und Isatoxim 1704*b*.
 —, u. Drewsen, V., Einwirkung v.
 Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd
 2205*b*.
 —, und Homolka, B., Ueber das
 Chinisatin 2216*b*.
 —, u. Perkin, W. H. (jun.), Ueber
 Benzoylessigsäure 2128*b*.
 Baginsky, A., Ueber d. Vorkommen
 und Verhalten einiger Fermente R.
 804*a*; Zur Pathologie der Rachitis
 1209*a*; Ueber die Phosphorsäure-

- verbindungen i. d. Milch *R.* 1508*a*;
 Ueber das Vorkommen und Ver-
 halten einiger Fermente. *R.* 2598*b*.
- Bahrman, R., Zur Kenntniss des
 Amarins und Furfurins *R.* 1879*a*.
- Baker, H., Direkte Vereinigung von
 Stickstoff u. Wasserstoff. *R.* 2913*b*.
- Balbiano, L., Trockene Destillation
 d. dibromanissauren Natrons *R.* 1233*a*.
- Balling, C. A. M., Ueber die maass-
 analytische Bestimmung des Zinks
 mit Schwefelnatrium und Phenol-
 phtalein, als Indicator *R.* 1392*a*.
- Ballo, M., Platinirtes Magnesium als
 Reduktionsmittel 694*a*.
- Bamberger, E., Ueber Diacyandi-
 amid (I) 1074*a*; (II) 1459*a*; Ueber
 Melanurensäure 1708*b*; Zur Kennt-
 niss des Triamidophenols 2400*b*.
- Barbaglia, G. A., Ueber die Al-
 kaloide von *Buxus sempervirens*
R. 1880*b*.
- Barbier, Ph., Ueb. d. flüssigen Chlor-
 hydrate des Terpeninöls *R.* 1240*a*.
- Barbieri, J., s. a. Schulze, E.
- Bari, E., Ueber die Hydropiperin-
 säure u. Piperhydronsäure *R.* 413*a*.
- Barret, E. L., s. a. Wood, C. H.
- Barth, L., u. Schreder, J., Ueber
 das Verhalten der Benzoësäure in
 der Kalischmelze *R.* 419*a*; Ueb. d.
 Oxyhydrochinon, das dritte isomere
 Trioxybenzol *R.* 1231*a*.
- , u. Weidel, H., Ueber die Oxy-
 dation des Morphins *R.* 2684*b*.
- Barth, M., s. a. Nessler, J.
- Bartoli, A., und Papasogli, G.,
 Ueber d. Elektrolysen d. Lösungen
 von Flusssäure u. Kaliumantimoniat
 mittelst Kohlenelektroden *R.* 1209*a*;
 Notiz über d. Elektrolyse d. Wassers
 und der Borsäurelösungen *R.* 1210*a*;
 Untersuchungen über Elektrolysen
 der Lösungen einer Reihe v. Säuren
 und Salzen bei Anwendung von
 Kohlenelektroden *R.* 1210*a*; Elek-
 trolyse der Lösungen v. Ammoniak
 und Ammoniaksalzen mit Kohle-
 elektroden *R.* 2276*b*; Elektrolyse des
 Glycerins mit Elektroden von Kohle
 und Platin *R.* 2276*b*.
- Basler, A., Ueber Condensations-
 produkte des *p*-Nitrobenzylalkohols
 2714*a*; Beiträge zur Kenntniss sub-
 stituirter β -Lactone der aromatischen
 Reihen. Derivate d. Zimmtsäure 3001*a*.
- Battershall, J. P., Glycerin *F.* 1246*a*.
- Baubigny, H., Bestimmung der
 Äquivalente der Metalle mittelst
 deren Sulfate *R.* 2759*a*; Bestimmung
 der Äquivalente des Kupfers und
 des Zinks mittelst der Sulfate
R. 2914*b*; Bestimmung des Äqui-
 valentgewichts des Nickels mittelst
 dessen Sulfats *R.* 3055*b*.
- Bauer, A., Ueber eine neue Säure
 d. Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ *R.* 1871*b*; Zur
 Kenntniss d. Pinelinsäure *R.* 1871*b*.
- , K., Ueber einige Umsetzungen
 tertiärer Alkyljodüre *R.* 2665*b*.
- , O., s. a. Classen, A.
- Baumann, E., Ueber den von O.
 Loew und Th. Bokorny erbrach-
 ten Nachweis von der chemischen
 Ursache des Lobens *R.* 248*a*; Zur
 Kenntniss der aromatischen Substanz
 d. Thierkörpers *R.* 1106*a*; Zur Kennt-
 niss des aktiven Sauerstoffs 2146*b*;
 Zur Kenntniss d. aromatischen Sub-
 stanzen des Thierkörpers *R.* 2313*b*.
- Baur, A., s. a. Kelbe, W.
- Baur, H. vom, und Staedel, W.,
 Dimethylxylidine, Dimethyl-*m*-chlor-
 anilin u. Dimethyl-*m*-phenetidin 32*a*.
- Bazarow, A., Ueber die Oxydation
 des auf Weinberge ausgestreuten
 Schwefels *R.* 386*a*.
- Beasley, J., Futter für Conver-
 ter u. s. w. *P.* 1515*a*.
- Becker, H., s. a. Claus, A.
- , P., s. a. Baeyer, A.
- Beckmann, E., Untersuchungen üb.
 die Aluminate und basischen Haloid-
 salze des Baryums sowie Notizen
 über Baryhydrat und die Haloid-
 salze des Baryums *R.* 780*a*.

- Beckurts, H., Nachweis des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate bei Gegenwart von Blaisalzen *R.* 2691*b*; Ueber Ferro-Ferricyan-strychnin- und ein Oxystrychnin *R.* 3071*b*; Anwendung d. Phenolphthaleins als Indicator *R.* 3073*b*.
- , und Schönfeld, P., Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemisch. Untersuchungen *R.* 2690*b*.
- Bequerel, H., Die infrarother Spektren v. Metalldämpfen *R.* 2487*b*.
- Beer, A., Ueber Itamalsäure, Paraconsäure und Aconsäure *R.* 406*a*.
- Behr, A., Krystallisation von Stärkezucker *P.* 985*a*.
- Behrend, R., Ueber die Einwirkung v. Harnstoff auf Acetessigsäure *R.* 3027*b*.
- Boilby, G., Ueber das spec. Gewicht v. festem, geschmolzenem u. in Lösung befindlichem Paraffin *R.* 2497*b*.
- Boilstein, F., und Wiegand, E., Ueber Alkylsulfaminsäuren 1264*a*; Ueber kaukasischen Ozokerit 1547*a*.
- Beketow, N., Ueber die Grenze der Verdrängbarkeit d. Metalle *R.* 775*a*; Untersuchung der Bildung und der Eigenschaften des wasserfreien Natriumoxyds *R.* 1854*b*.
- Bemmelen, J. M. van, Eisengehalt der Leber in einem Fall von Leukämie *R.* 2317*b*.
- Bender, C., Dichteregelmäßigkeiten normaler Salzlösungen 2556*b*.
- , F., s. a. Bernthsen: A.
- Benedikt, R., Ueber Nitroderivate des Resoreins 667*a*; Ueber Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols *R.* 1228*a*.
- , u. Schmidt, M. v., Notizen über Halogenderivate *R.* 2513*b*.
- Bennet und Walker, Giessen von Metallen *P.* 2538*b*.
- Bensemann, R., Arsenfreie Salzsäure *R.* 779*a*; Ein Beitrag zur quantitativen Analyse der Chokolade 856*a*.
- Bentzen, G. E., Die Kohlensäure in der Grundluft *R.* 256*a*.
- Benz, G., Ueber die primären und secundären Naphtylamine 8*a*.
- Berglund, E., Ueber Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff *R.* 1893*a*.
- Bergreen, R., Verfahren zur Abscheidung v. Nichtzuckerstoffen aus Rübensäften *P.* 2542*b*.
- Beringer, J. J., u. O., Ueber die maassanalytische Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium (Methode von Parkes) *R.* 2531*b*.
- Bernheimer, O., Ueber einige Umwandlungsprodukte der Glutarsäure oder normalen Brenzweinsäure *R.* 1688*a*; Ueb. einige Derivate des Berberins *R.* 2685*b*.
- , und Nasini, R., Ueber die Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Constitution organ. Körper *R.* 2276*b*.
- Bernthsen, A., Ueber die Bildung v. Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen 767*a*; Ueber das Methylenblau 1025*a*; Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe 2896*b*; Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe *P.* 3080*b*.
- , und Bender, F., Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen; Synthese der Acridine 1802*b*; Zur Kenntniss des Acridins 1971*b*.
- Berthelot, Ueber die isomeren Zustände der Haloidsalze *R.* 216*a*; Doppelte Zersetzung der Haloidsalze d. Silbers *R.* 216*a*; Untersuchungen über das Jodblei *R.* 216*a*; Ueber die Metasulfite *R.* 381*a*; Ueber die wechselseitige Verdrängung d. Halogene und die secundären Verbindungen, welche dabei theilhaft sind *R.* 381*a*; Untersuchungen über die Sulfite der Alkalimetalle *R.* 382*a*; Ueber die natürliche Bildung des Mangandioxydes und über einige

- Reaktionen der Peroxyde *R.* 392*a*;
Beiträge zur Geschichte der Reak-
tionen zwischen Schwefel, Kohlen-
stoff, ihren Oxyden und ihren Salzen
R. 366*a*; Ueber die unterschweflig-
sauren Alkalien *R.* 567*a*; Unter-
suchungen über die Chromate
R. 778*a*; Ueb. die Bildungswärme d.
Chromsäure *R.* 774*a*; Ueber d. Vor-
einigung freien Wasserstoffs mit Ae-
thylen *R.* 786*a*; Ueber einige Be-
ziehungen zwischen den Verbren-
nungstemperaturen, den specifischen
Wärmen, der Dissociation und dem
Druck detonirender Gasgemische
R. 1357*a*.
- Berthelot u. Hosvay, Ueber die
durch Schmelzung dargestellten Dop-
pelsalze *R.* 381*a*.
- u. Ogier, Untersuchungen üb. die
untersulpetrigsauren Salze *R.* 221*a*.
- und Vieille, Ueber den Selen-
stickstoff *R.* 382*a*.
- Bertoni, G., Nitroso- und Nitro-
metakresol *R.* 242*a*; Beitrag zum
Studium der Aetherbildung durch
Wechselsersetzung *R.* 786*a*.
- Bertrand, A., Ueber den Einfluss
des Siliciums auf die Bestimmung
der Phosphorsäure durch Molybdän-
säure *R.* 2989*a*.
- Besthorn, E., und Fischer, O.,
Ueber eine neue Klasse von Farb-
stoffen (II) *R.* 68*a*.
- Bevan, E. J., s. a. Cross, C. F.
- Beyer, A., Ueber Carvol *R.* 1387*a*.
- , C., Ueber Phenylxyacet-Imido-
äther und Amidin *R.* 2515*b*.
- Bidet, A., s. a. Naudin, L.
- Bielenberg, J., Verfahren, um
kieselsäurehaltige Erden und Stein-
arten als hydraulisch machende Zu-
schläge (Puzzolane) geeignet zu
machen *P.* 2697*b*.
- Billitz, G., und Heumann, K.,
Neue Bildungsweisen des Pyrosul-
furylchlorids und der Chlorsulfon-
säure *R.* 483*a*.
- Bindschedler, K., Ueber gemein-
schafliche Oxydation aromatischer
Diamine und Monamine, ein Beitrag
zur Kenntniss der Safranine *R.* 864*a*.
- Binz, C., Das Verhalten von Blut
und Ozon zu einander *R.* 99*a*.
- Bischoff, C. A., Ueber die Einwir-
kung von halogensubstituirten Fett-
säureestern auf Anilin *R.* 1040*a*; Syn-
thesen von Ketonsturen der aro-
matischen und mehrbasischen Säuren
der Fettsäure *R.* 1044*a*; Ueb. Verthei-
lung von Giften im Organismus des
Menschen in Vergiftungsfällen *R.* 1337*a*.
- Bissinger, Th., Ueber Bestandtheile
der Pilze *Lactarius piporatus* und
Elaphomyces granulatus *R.* 1686*a*.
- Bizzio, G., Ueber die Zersetzung d.
Oxalsäure in wässriger Lösung
R. 2920*b*.
- Bizzozero, J., Ueber einen neuen
Formbestandtheil des Blutes und
dessen Rolle bei der Thrombose u.
der Blutgerinnung *R.* 253*a*.
- Blarez, s. a. Henriot.
- Blomstrand, C. W., Ueber die
Sauerstoffsauren des Chlors *R.* 183*a*;
Die Frage über die Sättigungs capa-
cität der Grundstoffe, insbesondere
des Schwefels *R.* 1093*a*.
- Bloxam, C. L., Zurückverwandlung
von Nitroglycerin in Glycerin
R. 1227*a*; Verwendung von Brom
bei der Untersuchung auf Alkaloide
R. 1502*a*; Ueber die Erkennung des
Harnstoffs in einer wässrigen Lö-
sung *R.* 2322*b*; Ueber einige Re-
aktionen von Cyansilber, Ferrocyan-
u. Ferricyansilber *R.* 2503*b*; Ueber
die Reduktion d. Ferricyankaliums
durch Cyankalium *R.* 2503*b*; Ueber
den Nachweis sehr geringer Mengen
von Cyansilber *R.* 2535*b*; Cyan-
silber-Silbernitrat *R.* 2669*b*; Eine
Reaktion zwischen Cyanquecksilber
und Silbernitrat in Gegenwart von
Ammoniak *R.* 2670*b*.
- Blümlein, F., s. a. Plöchl, J.

- Bocci, B., Ueber die giftigen Wirkungen des menschlichen Harns *R. 578 a.*
- Bochefontaine, G., Ueb. die physiologischen Eigenschaften d. Oxäthylchinolinaminiumchlorürs *R. 578 a.*
- Bodländer, Ueber das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleies und Strontiums *R. 1854 b.*
- Böcker, F., s. a. Meissl, E.
- Böhmer, C., Ueb. eine neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydgases resp. der Salpetersäure *R. 260 a;* Untersuchungen einiger Gemüsearten auf ihren Gehalt an Eiweissstoffen u. nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen *R. 435 a.*
- Börnstein, E., Ueber Anthracencarbonsäure aus Methylanthrachinon *2609 b.*
- Boessneck, P., Derivate der α -Naphthoesäure *639 a;* Zur Geschichte des Methylnaphthalins *1546 a.*
- Böttcher, W., Ueber eine Umlagerung vermittelt der Anhydroverbindung *629 a;* Ueb. Umlagerungen in der Orthoreihe *1933 b.*
- Böttlinger, C., Bemerkung *1046 a;* Zur Kenntniss d. Anilbrenztraubensäure *1924 b;* Einführung von Phenolen in fette Ketonsäuren *2071 b;* Zur Geschichte d. Anilvitoninsäure *2357 b;* Einführung von Phenolen in Ketonsäuren *2404 b;* Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäure *2710 a.*
- Bogdanow, S., Chemische Untersuchung Kiew'scher Thone *R. 1394 a.*
- Boillot, A., Ueber die Verbindungswärme von Sauerstoff mit Kohlenstoff *R. 2272 b.*
- Boisbaudran, L. de, Ueb. d. Trennung des Galliums *R. 87 a. 222 a. 579 a. 1886 b. 2531 b. 2691 b;* Empfindliche Reaktionen auf Iridiumsalze *R. 1394 a;* Untersuchung eines Kalium-Iridiumdoppelsalzes *R. 1494 a;* Bemerkungen über das violette Iridiumsulfat *R. 1678;* Abscheidung des Galliums aus Salzmischungen *R. 2320 b;* Die Filtrirung sehr feiner Niederschläge *R. 2659 b.*
- Bollert, A., Derivate des Anthramins *1635 a.*
- Bolton, F. J., Strontiumcarbonat *P. 814 a;* Verarbeitung v. Coelestin *P. 1397 a.*
- , u. Wanklyn, J. A., Gewinnung von Ammoniaksalzen aus Gasen *P. 1398 a.*
- Boltzmann, L., Zu K. Strecker's Abhandlungen: d. specifische Wärme der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod u. s. w. *R. 772 a.*
- Bongartz, J., Atomgewichtsbestimmung des Antimons *1942 b.*
- Borgmann, E., Spritzflasche für heisses Wasser *R. 219 a;* Ueb. das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Weine *R. 445 a;* Zur Frage üb. den Schwefelsäuregehalt der Sherryweine *601 a;* Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Bier *R. 3076 b.*
- , s. a. Fresenius, R.
- , O., s. a. Gabriel, S.
- Bornträger, H., Ueb. eine Methode z. Gewinnung d. Selen im Grossen *R. 1214 a.*
- Borodin, J., Ueber krystallinische Nebenpigmente des Chlorophylls *R. 1881 b.*
- Bosetti, E., Studien über das officinelle Veratrin *R. 1384 a.*
- Bosshard, E., Ueber Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten *R. 2774 b.*
- , s. a. Schulze, E.
- Bouquet, E. de, Gewinnung von Bi- u. Tricalciumphosphat aus Phosphatlösungen durch Fällung mit Calciumsulfhydrat *P. 3073 b.*
- Bourgeois, L., Darstellung einer Anzahl von Mineralarten, welche

- zu den Familien der Silicate, Titanate und Carbonate gehören, auf feuerflüssigem Wege *R.* 2760*b*.
- Boussingault, Untersuchungen über das Vorhandensein der Salpetersäure und des Ammoniaks in dem Wasser und dem Schnee, welche Hr. Civiale in den Alpengletschern gesammelt hat *R.* 87*a*; Ueb. die Zusammensetzung mineralischer Bronnstoffe *R.* 1513*a*.
- Bowen, O., Filtrirmaterial *P.* 1247*a*.
- Bower, H., Gewinnung von Eisenferrocyanid und Ammoniak aus Gaswasser *P.* 1692*a*.
- Braithwaite, J. O., s. a. Naylor, W. A. H.
- Bramwell, E., Rösten von Pyriten *P.* 1397*a*.
- Brasche u. Mitgau, Ersatz für natürlichen Asphalt *P.* 581*a*.
- Braun, Barometer *P.* 267*a*.
- , O., Wollfett in Form von »Lanolin« *P.* 1400*a*.
- Brauner, B., Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle *R.* 1860*b*; Ueb. das Atomgewicht des Tellurs *R.* 8055*b*.
- Bredt, O., Rothe und gelbe Farbstoffe *P.* 1121*a*.
- Breuil, de la Tour du, Vulcanisiren von Kautschuk *P.* 1516*a*.
- Briegleb, L., Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide *R.* 807*a*. 1168*a*. 1405*a*.
- Brin, A. u. L., Wein aus Rüben *P.* 97*a*.
- Brochon, E., u. Co., Glyceringewinnung *P.* 983*a*; Glycerin aus Seifenunterlaugen *P.* 1400*a*.
- Brönner, J., Reinigung von Anthrachinon *P.* 1246*a*.
- Broun, P. H., Ueb. Aethoxy-*m*-toluylsäure *R.* 570*a*.
- Brücke, E., Ueb. das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaktion *R.* 1241*a*.
- Brügelmann, G., Ueber die Krystallisation *R.* 2759*b*.
- Brunton, L., u. Cash, Th., Beiträge zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung *R.* 2687*b*.
- Brush, G. J., u. Penfield, S. I., Scovillit, ein neues Phosphat von Salisbury, Conn. *R.* 1868*b*.
- Bubnow, N. A., Ueber den Einfluss des Eisenoxydhydrats und der Eisenoxydsalze auf künstliche Magenverdauung und Fäulnis mit Pankreas *R.* 1509*a*; Beitrag zu d. Untersuchung der chemischen Bestandtheile der Schilddrüse des Menschen und des Rindes *R.* 2937*b*.
- Buchholz u. Neddermann, Poröse Mehlkörper aus Porcellan *P.* 582*a*.
- Buchner, G., Einige Beobachtungen über das Verhalten des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe *R.* 1359*a*.
- Buisino, A., s. a. Violette, C.
- Bujwid, O., Zur Frage nach den im Speichel des Menschen vorhandenen Alkaloïden *R.* 432*a*.
- Bunge, G., Ueber das Sauerstoffbedürfnis der Darmparasiten *R.* 2932*b*.
- Burckhardt, A. E., Beiträge zur Chemie und Physiologie des Blutserums *R.* 1507*a*.
- Burton, B. S., Ueber Derivate des Benzils 2232*b*.
- Busatti, L., s. a. Funaro, A.
- Butlerow, A., Notiz über die Atomgewichte *R.* 1212*a*.
- Buttenstedt, C., Vorrichtung zur Verdampfung von Salzsoole durch Sonnenstrahlen *P.* 2777*b*.

C.

- Caldwell, G. C., Pemberton's Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure *R.* 2530*b*.
- Calm, A., Ueber die Einwirkung des Anilins auf Resorcin und Hydrochinon 2736*b*.
- Campbell Mining Company, Behandlung von Gold- und Silbererzen *P.* 2942*b*.

- Camerer, W., Der Stoffwechsel von 5 Kindern im Alter v. 3 bis 15 Jahren *R.* 93*a*; Versuche üb. d. Stoffwechsel von Kindern bei ausschliesslicher Milchnahrung *R.* 256*a*.
- Cameron und Anderson, Traubenzucker *P.* 451*a*.
- Campari, G., Trennung der Magnesia von Kali und Natron *R.* 387*a*; Ueber einige aus dem Reis extrahirte Fette *R.* 415*a*.
- Cannizzaro, S., Ueber die Zersetzungsprodukte der Santonsäure *R.* 2685*b*.
- , u. Carnelutti, G., Ueber zwei neue isomere Säuren, die Santonsäure und Isosantonsäure *R.* 427*a*.
- Canzoneri, F., Ueber Dibromnaphthalin aus β -Naptol *R.* 422*a*.
- , und Spica, G., Ueber einige Bromderivate d. Toluchinons *R.* 793*a*.
- Capranica, St., Die Reaktionen der Gallenpigmente *R.* 1105*a*.
- , und Colosanti, Ueber die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf den Organismus *R.* 1104*a*.
- Carnelutti, G., s. a. Cannizzaro, S.
- Carnot, A., Ueber neue charakteristische Reaktionen der Goldsalze *R.* 2533.
- , und Richard, Krystallisirtes Calciumsilicophosphat, welches beim Entphosphorn des Eisens entsteht *R.* 2494*b*.
- Carter, O. C. S., Quantitative Trennung von Zink, Nickel und Kobalt *R.* 2319*b*.
- Casali, A., Ueber die basischen Bestandtheile der thierischen Fäulnisstoffe *R.* 431*a*; Ueber die Ptomaine oder Fäulnisalkaloide animalischen Ursprungs *R.* 2529*b*. 2930*a*.
- Cash, T., s. a. Brunton, L.
- Castner, E. B., u. H. Y., Fabrikation v. Ammoniak u. Knochenkohle *P.* 1245*a*.
- Cay, L. W. Mc., Zur Wasseranalyse *R.* 1396*a*; Neue volumetrische Methode d. Arsenbestimmung *R.* 2317*b*.
- Cazenouve, P., Ueber einen Fall physikalischer Isomerie beim Monochlorcampher *R.* 218*a*; Chlornitrocampher *R.* 972*a*; Ueb. einige Eigenschaften des normalen Monochlorcamphers *R.* 1504*a*.
- Ceci, Ueber die in den malarischen u. gewöhnlichen Erdbodenarten enthaltenen Keime und niederen Organismen *R.* 253*a*.
- Ceresole, M., Ueb. Diäthylacetessigsäure 830*a*; Ueber Aether der Isosantonsäure 833*a*; Ueber die Violursäure 1133*a*.
- Cervello, V., Ueb. die physiologische Wirkung des Paraldehyds und Beiträge zu den Studien üb. d. Chloralhydrat *R.* 255*a*.
- Chamberlain, J. C., s. a. Austen, P. T.
- Chancel, G., Neue Methode zur Darstellung der »acides alkylnitroux« *R.* 1495*a*; Notiz über die Darstellung des Propyljodids *R.* 2286*b*.
- Chandelon, Th., Ueber die durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol gebildeten Chlorphenole 1749*b*.
- Chaperon, G., s. a. Lalande, de.
- Charpenter, H. S., s. a. Hehner, O.
- Chavanne, F., s. a. Guétat, L.
- Chapman, Ammoniak aus Hohofengasen *P.* 266*a*.
- Chatelier, H. le, Anwendung der Uebersättigungserscheinungen auf die Theorie der Erhärtung mancher Cemente und Kitten *R.* 1211*a*; Ueber gebrannten Gyps *R.* 1859*b*.
- Chemische Fabrik Griesheim, Fabrikation von Schwefelsäuremonohydrat aus englischer Schwefelsäure *P.* 2777*b*.
- Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinalkine und der Methyl- u. Aethyl-derivate derselben *P.* 2779*b*.

- Chicandard, G., Ueb. die Gährung
des Brotteigs *R.* 1687 *a.* 2686 *b.*
- Ohlittenden, R. H., u. Ely, J. S.,
Ueb. die Alkalinität und die diasta-
tische Wirkung des menschlichen
Speichels *R.* 974 *a.*
- Christol, G., Nachweisung und Be-
stimmung der Pikrinsäure *R.* 1396 *a.*
- Christensen, O. T., Beiträge zur
Kenntniss der Oxyde des Mangans
R. 2495 *b.*
- Chruschtschow, Ueber die Lösungs-
wärme gemischter Salze und über
die Regel der Maximalarbeit *R.* 948 *a.*
- Ciamician, G. L., u. Donnstedt, M.,
Einwirkung des Chlorecyans auf die
Kaliumverbindung des Pyrrols 64 *a.*;
Einwirkung nascirenden Wasserstoffs
auf Pyrrol 1536 *a.*; Ueber Acetyl- u.
Pseudoacetylpyrrol 2348 *b.*
- , u. Silber, Ueber das Pyrocoll
R. 1880 *b.*; Ueber die Derivate des
Pyrocolls 2388 *b.*; Ueb. Verbindungen
des Pyrocolls *R.* 2931 *b.*
- Claesson, P., Eine neue Methode
zur Bestimmung des Schwefels in
organischen Körpern *R.* 1390 *a.*
- Claisen, L., u. Crismer, L., Ueber
die Einwirkung von Benzaldehyd
auf Malonsäure und Malonsureaether
R. 1673 *a.*
- , u. Matthews, F., Ueber die Ver-
bindungen der Blausäure mit Chlor-
und Bromwasserstoff 308 *a.*; Conden-
sationen des Acetessigäthers mit Al-
dehyden *R.* 1681 *a.*
- Claparède, A., u. Smith, W., Ueb.
ein Nebenprodukt der Aurinfabri-
kation *R.* 2517 *b.*
- Clark, W. J., Essigaether, Zusammen-
setzung des käuflichen, seine Her-
stellung und specifisches Gewicht
R. 1227 *a.*
- Clarke, E. S., Sicheres Arbeiten mit
Sprengstoffen *P.* 1121 *a.*
- , F. W., Einige Bestimmungen spe-
cifischer Gewichte *R.* 2913 *b.*
- Clarke, E. S., u. Evans, Ch. S.,
Untersuchungen über die weinstein-
sauren Antimonsalze 2379 *b.*
- , u. Joslin, O. T., Ueber Phosphor-
iridium u. Phosphorplatin *R.* 2917 *b.*
- , u. Kebler, E. A., Ueber Cadmium-
jodid *R.* 2917 *b.*
- Classen, A., u. Bauer, O., Ueber
die Anwendbarkeit des Wasserstoff-
superoxyds in d. analytischen Chemie
1061 *a.*
- Claus, Ad., Notiz zur Geschichte der
Sulfonsäuren des *p*-Cymols 1015 *a.*;
Zur Geschichte der Cymolsulfon-
säuren 1603 *a.*; Ueb. das Vorkommen
freier Weinsäure im Wein und die
Bestimmung derselben 1019 *a.*
- , u. Becker, H., Ueber Trinitro-
toluol und das flüssige Dinitrotoluol
1596 *a.*
- , u. Elbs, K., Zur Kenntniss des
Amarins 1272 *a.*
- , u. Engelsing, H., Ueber die Ein-
wirkung von concentrirter Schwefel-
säure auf α -Nitroanthrachinonsulfon-
säure 902 *a.*
- , u. Glyckherr, Fr., Ueber die Oxy-
dation v. Chinolinbenzylechlorid durch
übermangansaures Kali 1283 *a.*
- , u. Hommann, G., Zur Kenntniss
der Azophtalsure 1759 *b.*
- , u. v. d. Lippe, H., Ueber die Oxy-
dation d. Pentachlornaphtalins 1016 *a.*
- , u. Merck, E. A., Ueber die blau-
sauren Salze organisch. Basen 2737 *a.*
- , u. Riemann, P., Dichlorparakresol
und Dichlororthokresol 1598 *a.*
- , u. Roques, A., Verhalten des *p*-
Bromanilins zu Natrium und zu Na-
triumpropylbromid in aetherischer Lo-
sung 909 *a.*
- , u. Schneider, E., Ueber einige
Derivate der Anthrachinon- α -disul-
fonsure 907 *a.*
- , u. Steinberg, A., Einwirkung
von Natrium und Jodmethyl auf
m-Brom-*p*-toluidin, Acet-*m*-brom-*p*-

- toluid und Dimethyl-*p*-Bromphenylamin in ätherischer Lösung 919 *a*.
- Claus, Ad., u. Tosse, Fr., Ueber einige Additionsprodukte d. Chinolins mit Halogenalkylen, u. die aus denselben entstehenden Basen 1277 *a*.
- , C. F., Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff *P.* 2325 *b*; Fabrikation von weissen Pigmenten u. Alkalien *P.* 2695 *b*; Poröse kiesel-säurehaltige Stoffe für Filterzwecke *P.* 2695 *b*; Fabrikation der Silikate von Zink, Blei, Baryt und Strontian 2696 *b*.
- Clémandot, Metalle und Legirungen *P.* 264 *a*.
- Clermont, A., Bereitung der Aether der Trichloressigsäure *R.* 789 *a*.
- , s. a. Jannettaz.
- Clève, P. T., Ueber das Atomgewicht des Yttriums *R.* 77 *a*; Ueber das Atomgewicht des Lanthans *R.* 775 *a*; Ueber das Atomgewicht des Didyms *R.* 1212 *a*; Ueber Samarium u. seine Verbindungen *R.* 2493 *b*.
- Cloëz, Ch., Notiz über Pentachloracetone *R.* 2287 *b*.
- Cobanzl, A., s. a. Skraup, Z. H.
- Cobley, Rossguano *P.* 266 *a*.
- Cocheteux, A., s. a. Krutwig, J.
- Cochran, S. H., Reinigung v. Fetten und Oelen *P.* 1400 *a*.
- Cohn, S. H., Herstellung von Ockerfarben durch Nuanciren v. Chromgelb mit Schwefelwasserstoff *P.* 3079 *b*.
- Colasanti, G., Ueber die Formveränderungen der Harnsäure durch d. Einwirkung des Glycerins *R.* 1104 *a*.
- , s. a. Capranica, S.
- Colson, A., Ueber ein aromatisches Tribromhydrin *R.* 966 *a*; Ueber ein neues Glycerin *R.* 2507 *b*.
- , s. a. Robinet.
- Combes, A., Ueber eine aus dem Crotonaldehyd erhaltene Base *R.* 2288 *b*.
- Comey, A. M., s. a. Michael, A.
- Compagnie Industrielle des Procédés Raoul Pictet, Neuerungen in der Herstellung von Schwefligsäureanhydrid *P.* 1692 *a*.
- Comstock, W. J., s. a. Reimsen.
- , s. a. Baeyer, A.
- Coninck, O. de, Ueber die Hydrate der aus dem Cinchonin stammenden Pyridinbasen *R.* 426 *a*; Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und der Chinolinreihe *R.* 571 *a*; Beitrag zum Studium der Isomerie in der Pyridinreihe *R.* 796 *a*; Ueber die Reaktion der Pyridinbasen auf Alkoholjodide *R.* 2681 *b*; Ueber die Anderson'sche Reaktion *R.* 2682 *b*.
- , und Pinet, Ueber die physiologischen Wirkungen des Pikolins aus Steinkohlentheer und des Luidins aus Cinchonin und Brucin *R.* 578 *a*.
- Conrad, M., u. Guthzeit, M., Ueber halogensubstituirte Acetessigester 1551 *a*; Ueber Dicarbonditetracarbonsäureester 2631 *b*.
- Constam, E. J., siehe auch Goldschmidt, H.
- Cooke, E. H., Die Kohlensäure als Bestandtheil d. Atmosphäre *R.* 219 *a*.
- Goppola, F., Ueber die Entstehung der Ptomaine *R.* 1241 *a*.
- Cords, A., s. a. Trobach, K.
- Cossa, A., Ueber das Vorkommen von Yttrium im Sphen des hiesiger Syenits *R.* 782 *a*.
- , u. Arzruni, A., Ueber den Chromturmalin und die Chromeisenerzlager vom Ural *R.* 1243 *a*.
- Coste, W. La, Ueber das Verhalten der Mono-Nitraniline bei der Chinolinreaktion 669 *a*.
- Cottrell, F. W., Künstliches Elfenbein *P.* 98 *a*.
- Cowper, R., Ueber die Einwirkung des Chlors auf gewisse Metalle *R.* 952 *a*.
- Crafts, J. M., Ueber die Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen 457 *a*.

- Crismer, L., s. v. Claisen, L.
 Crookes, W., Spektroskop, Untersuchung mit strahlender Materie; eine neue Methode, der Spektralanalyse *R.* 1689*a.*
 Cross, C. F., Aufnahme von Hydratwasser durch Eisenoxyd *R.* 1674*a.*
 —, u. E. J. Boyan, Ueber die gegenseitige Beziehung zwischen der organischen Chemie und den Lebenserscheinungen *R.* 388*a.*; Zur Chemie der Holzfasern *R.* 415*a.*
 —, und Higgin, A. F., Ueber die Zersetzung des Wassers durch die Metalloide 1195*a.*
 Cunerth, Kalk Eisenpräparat *P.* 583*a.*
 Curtius, Th., Ueber das Glycocoll 753*a.*; Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsauren Glycocolläther 2230*b.*
- D.**
- Dabney jr., Ch. W., Ueber Isopikraminsäure *R.* 1498*a.*
 Dafert, F. W., Ueber eine neue Bildungsweise d. Amylbenzols *R.* 965*a.*; Studien über Perjodide *R.* 2298*b.*; Derivate des Amylbenzols *R.* 2510*b.*
 Dahl u. Co., Darstellung der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols *P.* 982*a.*
 Dalacharlonny, P. M., Ueber das neutrale Aluminiumsulfat *R.* 1096*a.*
 Dale, R. S., und Schorlemmer, Ueber Verbindungen von Phenolen mit Amidobasen *R.* 1378*a.*
 —, T. E., s. a. Schorlemmer, C.
 Danilevsky, A., Ueber die Abhängigkeit der Contractionsart der Muskeln von den Mengenverhältnissen einiger ihrer Bestandtheile *R.* 576*a.*; Zur vorläufigen Abwehr *R.* 2312*b.*
 David, s. a. Suillot.
 Davis, G. W., s. a. Smith, W.
 Dawson, Verfahren, Webstoffe scharlach zu färben *P.* 583*a.*
 Day, W. C., s. a. Remson, J.
 Debray, H., Ueber die Darstellung von Ceroxyd *R.* 1096*a.*; Ueb. d. Löslichkeit des Kupfersulfids in Sulfomolybdaten *R.* 1673*a.*
 Deering, W. H., s. a. Abel, F.
 Degener, P., Ueber die Fällung von Kalksaccharat *R.* 791*a.*; Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte *R.* 2508*b.*; Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol *R.* 2508*b.*
 Dehérain, P., und Maquenne, L., Ueber das Buttersäureferment in d. Ackerkrume *R.* 973*a.*; Ueber die Gährungsprodukte des Rohrzuckers, welche durch Humuserde erzeugt werden *R.* 2764*b.*
 Delachanal, B., Ueber die Zusammensetzung des Asphalts oder Bitumens von Judäa *R.* 2534*b.*
 Delplace, G., Neuerungen an dem Delplace'schen Schwefelsäure-Concentrationsapparat *P.* 1889*b.*
 Demarçay, E., Ueber Thoriumsulfat *R.* 2232*b.*; Ueber einige Reaktionen des Tellurs *R.* 2660*b.*
 Demel, W., Ueber den Dopplerit von Auss *R.* 225*a.*
 Denaro, A., s. a. Scichilone, S.
 Dennstedt, M., s. a. Ciamician, G. L.
 Deros, A., Auffindung und Bestimmung von Zink und Blei in Eisenmineralien *R.* 3075*b.*
 Dervin, E., Neue Methode zur Darstellung von Phosphoroxchlorid *R.* 2491*b.*
 Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie u. Scheibler, C., Strontianzucker *P.* 1122*a.*
 Destrem, A., Ueber Alkoholate und deren Zersetzung del. Hitze *R.* 226*a.*
 Devèze, J. A., Apparat zur Alkoholbestimmung *P.* 98*a.*

- Dewar, J., u. Scott, A., Ueber das Atomgewicht des Mangans *R.* 1678*a*; Ueber die Molekulargewichte substituierter Ammoniake. No. I. Triäthylamin *R.* 2498*b*.
- , s. a. Liveing, G. D.
- Dick, G. A., Metalllegierungen *P.* 1398*a*. Darstellung von Kupfer-Zinn und Kupfer-Zink-Legierungen mit oder ohne Zusatz von Blei, welche bestimmte Mengen von Eisen oder Mangan enthalten *P.* 2326*b*.
- Diehl, W., Zur maassanalytischen Bestimmung d. Hyperoxyde *R.* 261*a*; Bestimmung des Mangans neben kleinen Mengen Eisen *R.* 2319*b*; Bestimmung des Chlors neben Rhodanverbindungen *R.* 2319*b*; Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd *R.* 2319*b*.
- Dieulafoy, Ueber das Vorkommen von Zink im Zustande vollständiger Vertheilung in den dolomitischen Gesteinen *R.* 225*a*; Das Mangan in den dolomitischen Gesteinen. Ursprung der Salpetersäure, welche oft in den Braunsteinen sich findet *R.* 225*a*; Verdunstung von Süsswasser und von Seewasser verschiedener Concentration *R.* 1671*a*.
- Diöw, W., Untersuchung d. zwischen 165—185° überdestillirenden Substanz, die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols erhalten wird *R.* 960*a*.
- Dircks, V., Ueber das Vorkommen der Myronsäure und die Bestimmung des daraus gebildeten Senföls in den Samen der Cruciferen und in den Oelkuchen *R.* 434*a*.
- Ditte, A., Ueber die Krystallisation des Chlorhydrats *R.* 232*a*; Ueber die Darstellung einiger krystallisirter zinnsaurer Salze *R.* 956*a*; Ueber die Darstellung von gebromten Apatiten u. Wagneriten *R.* 957*a*, 1097*a*; Ueber jodirte Apatite 1365*a*; Darstellung krystallisirter Vanadate auf trockenem Wege *R.* 1215*a*; Untersuchungen über die Gewinnung krystallisirter Borate auf nassem Wege *R.* 1858*b*; Ueber einige Eigenschaften des Zinnsulfürs, -selenürs und -tellurürs *R.* 1862*b*; Einwirkung der Salzsäure auf Zinnsulfür *R.* 2282*b*.
- Divers, E., Ueber das Leclanché-Element und die Reaktionen der Manganoxyde mit Chlorammonium *R.* 224*a*.
- , u. Shimose, M., Ueber ein neues Telluroxyd 1004*a*; Ueber Tellursulfoxyd 1008*a*; Ueber eine neue Reaktion der Tellurverbindungen 1014*a*;
- Doebner, O., u. Miller, W. v., Ueber Phenylchinolin 1664*a*; Ueber Chinaldinbasen 2464*b*; Ueber Chinaldinsäure (α -Chinolinecarbonsäure) 2472*b*.
- Donath, E., u. Mayrhofer, J., Bemerkungen über Affinität und deren Beziehungen zu Atomvolum, Atomgewicht und specifischem Gewicht 1588*a*.
- , s. a. Schöffel, R.
- Dorp, W. A. van, s. a. Hoogewerff, S.
- Dougall, A. M., Ammoniaklösungen. *P.* 96*a*.
- Downie, G., Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung *P.* 3082*b*.
- Drechsel, E., Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen *R.* 1491*a*; Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren *R.* 1500*a*; Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren *R.* 1511*a*.
- Drescher, R., Oelgasbereigt. ein. hufeisenförmigen Querschnitts *P.* 2327*b*.
- Drewsen, V. B., Ueber das α -Methylchinolin 1953*b*.
- , s. a. Baeyer, A.

- Dreyfuss, E., Bestimmung, d. Gesamtstickstoffs in Düngern *R.* 2692*b.*
 Drinkwater, Selon als zufällige Verunreinigung von Schwefelsäure des Handels *R.* 1859*a.*
 Duisberg, C., Ueberf. d. Acetessigesters in Succinylobernsteinsäureester beziehungsweise Hydrochinon 133*a.*; Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigestor 295*a.*
 —, s. a. Pochmann, H. v.
 Duke, Düngemittel 816*a.*
 Dunstan, R., Die Einwirkung einiger polyatomigen Alkohole auf Borax, einschliesslich der Chemie des Glycerinum boracis und des Mol boracis *R.* 2504*b.*
 —, s. a. Wyndham.
 Dupetit, G., s. a. Gayon, U.
 Durin, E., Ueber die Kohlenwasserstoffe des Torfs *R.* 973*a.*
 Dutt, U. K., Ueber α -Naphtronitrilsulfonsäure 1250*a.*
 Du villier, E., Ueber einige zur Gruppe der Kreatine und Kreatinine gehörende Verbindungen *R.* 1682*a.*
 Dworkowitsch, P., s. a. Sabanejeff, A.
 Dyson, S., Ueber einige bei der Bromfabrikation erhaltene gebromte Kohlenwasserstoffe *R.* 785*a.*
- E.**
- Eachran, D. Mc., Reinigung von Zuckerlösungen *P.* 1693*a.*
 Eastwood, J., s. a. Reid, P.
 Ebell, P., Ueber die Aehnlichkeit des Verhaltens von Ultramarin hoher Vertheilung und Schlemmbarkeit, verglichen mit dem der Metallsulfide im Colloidzustand 2429*b.*
 Ebert, G., Beiträge zur Kenntniss d. Cumarins *R.* 411*a.*; s. a. Fittig, R.
 Edinger, L., Ueber die Reaktion der lebenden Magenschleimhaut *R.* 247*a.*
 Edwards, Ch., Verfahren zur Reinigung von Eisen u. Stahl *P.* 1891*b.*
 Eggestorff's Salzwerke, Verfahren zur Ausfällung des Eisens aus den durch Auslaugen zinkhaltiger Kiesabbrände erhaltenen Lösungen *P.* 2536*b.*
 Egleston, T., Gegenwart von Tellur im Kupfer *R.* 810*a.*
 Ehrenberg, A., Zur Kenntniss des Knallquecksilbers *R.* 2504*b.*
 Ehrlich, A., Zur Kenntniss der Glycocolle, Glycocoläther und Oxäthylharnstoffe der Toluy- und Xylylreihe 204*a.*; Zur Kenntniss der aromatischen Hydantoinne 742*a.*
 Eijkman, J. F., Ueber den giftigen Bestandtheil von *Andromeda Japonica*, Thunb. *R.* 86*a.*; Ueber das giftige Princip d. *Andromeda toxica* Thunb. *R.* 429*a.*; Ueber die wirksamen Stoffe der *Andromeda Japonica* Thunb. *R.* 2769*b.*
 Einhorn, A., Ueber Derivate der Orthonitrozimmtsäure 2208*b.*; Ueber d. Orthonitrophenyl- β -Alanin 2645*b.*
 Eisengiesserei, Zeitzer, Auswaschapparat *P.* 819*a.*
 Ekman, K. D., Isolirung von Pflanzenfasern *P.* 1400*a.*; Studien über Süsswasser u. dessen Analyse. I. Die Chamäleonmethode *R.* 1242*a.*
 Eibs, K., Einige Synthesen mit Chlorpikrin mittelst Chloraluminium 1274*a.*; s. a. Claus, A.
 Ellon, H., Ueber den Diacetylessigäther *R.* 1368*a.* *R.* 2762*b.*
 Elsässer, E., Ueber die specifischen Volumina der Ester der Fettreihe *R.* 2276*b.*
 Eltekow, A., Ueber einige Oxyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ und über deren Verhalten zu Wasser *R.* 395*a.*
 Eitzbacher, F., s. a. Anschütz, R.
 Ely, J. S., s. a. Chittenden, R. H.
 Emich, F., Ueber Aethylbiguanid u. dessen Verbindungen *R.* 2293*b.*; Beiträge zur Kenntniss des Biguanids *R.* 2294*b.*

- Emmerling, A., u. Loges, G., Ueb. d. Bildung v. Acetol aus Zucker *R. 837 a.*
- Emo, A., Ueber die Ausdehnung und Zusammenziehung d. wässrigen Lösungen von Glycerin *R. 1857 b.*
- Engel, R., Ueber das allotropicische Arsen *R. 954 a.*; Ueber die Analogie, welche zwischen den allotropischen Zuständen des Phosphors und des Arsens existiren *R. 1359 a.*
- Engelcke, J., Ueber zwei Dialkylsulfidiondischwefelsäuren und über Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen *R. 2291 b.*
- Engelsing, H., s. a. Claus, A.
- Engler, C. u. Bader, C., Neuerungen an Apparaten zur Darstellung von Blutlaugensalz *P. 2325 b.*
- Enklaar, J. E., Die Osmose der Salze im Zusammenhang mit der Constitution der Lösung *R. 384 a.*
- Erdmann, E., Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure in der Wärme *R. 414 a.*
- , u. Schultz, G., Ueb. Hämatoxylin und Hämatein *R. 430 a.*
- , H., s. a. Fittig, R.
- Erlenmeyer, E., Zur Synthese der Zimmtsäure nach Th. Swarts *152 a.*; Zur Constitution der Nitrosamine *1457 a.*; Zur Constitution des Methylblau *2357 b.*
- , u. Lipp, A., Ueber einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnenen Derivate d. Zimmtsäure *R. 2677 b.*
- Errera, G., Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol *R. 2923 b.*
- Espenschied, J. E., Verfahren z. Herstellung einer blauen Farbe *P. 2539 b.*
- Étard, A., Ueber die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde mittelst Chlorchromsäure *R. 2921 b.*; s. a. Gautier, A.
- , u. Richet, Ch., Bestimmung der Extractivstoffe und das Reduktionsvermögen des Harns *R. 1104 a.*
- Etti, C., Zur Geschichte der Eichenrindogerbsäuren *R. 2304 b.*
- Evans, G. S., Plastischer Stoff *P. 1120 a.*; s. a. Clarke, F. W.
- Ewald, C. A., Ueber den «Coefficient de partage» und über d. Vorkommen von Milchsäure und Loucin im Magen *R. 251 a.*
- , u. Kruckenberg, C. Fr. W., Ueber Besonderheiten der Guaninablagerung bei Fischen *R. 1383 b.*

F.

- Falières, E., Eine volumetrische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten *R. 1888 b.*
- Fano, G., Ueber die Substanz, welche das Gerinnen des mit Pepton versetzten Bluts und der Lymphe verhindert *R. 433 a.*
- Farbfabrik vorm. Brönner, Betanaphthylaminsulfosäuren *P. 1517 a.*
- Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Zimmtsäure *P. 449 a.*; Farbstoff aus Acetylamidobenzoösäure *P. 817 a.*; Methylindigo *P. 817 a.*; Azofarbstoffe aus den Trisulfosäuren des Beta-Naphtols *P. 981 a.*; Bordeauxrothe Tetrazofarbstoffe *P. 981 a.*; Darstellung v. Methylchinolin *P. 982 a.*; Binitronaphtholmonosulfos. *P. 1517 a.*; Darstellung v. Paranitrobenzylidenchlorid *P. 2539 b.*; Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe *P. 2539 b.*
- Faulenbach, C., Zur Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln mittelst Fehling'scher Lösung *R. 2322 b.*
- Feemster, Ueber den Caffeingehalt der Guarana *R. 91 a.*
- Feichtinger, Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten *R. 568 a.*
- Feix, J., Emaillirung von Thonwaaren *P. 1516 a.*

- Festing, s. u. Abney.
- Fèvre, A., Ueber Mononitrosoresorcin *R.* 1101*a*.
- Field, J. K., Befreiung des Fuselöls von üblom Geruch und Wassergehalt *P.* 2700*b*.
- Filoti, M., Synthese des Skatols *R.* 2680*b*; Umwandlung des Skatols in Indol und Darstellung des Indols *R.* 2681*b*.
- Filhol, E., und Senderens, Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde *R.* 1093*a*; Einwirkung von Schwefel auf Alkaliphosphate *R.* 1213*a*.
- Finkler, D., Ueber das Fieber *R.* 245*a*.
- Fischer, E., Notiz über das Triacetonalamin 649*a*; Ueber das Triacetonalamin 1604*a*; Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff 2234*b*; Ueber das Diacetonamin 2236*b*.
- , u. Jourdan, F., Ueber die Hydrazine d. Brenztraubensäure 2241*b*.
- , u. Koeh, H., Ueber Phtalylacetessigäther 651*a*.
- , u. Kuzol, H., Ueber Orthonitrocinnamyl-Acetessigäther 33*a*. 163*a*; Ueber Chinazol-Verbindungen 652*a*; Ueber Aethyl-Hydrocarbazostyryl 1449*a*; Ueb. Benzoyl-Aceton 2239*b*.
- , und Reese, L., Ueber Caffeïn, Xanthin und Guanin *R.* 3071*b*.
- , s. a. Penzoldt, F.
- , O., Oxychinolinderivate *P.* 450*a*; 712*a*; Ueber das Acridin 1820*b*.
- , u. German, L., Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans 706*a*; Neue Bildungsweise des Skatols 710*a*.
- , und Körner, G., Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans 2904*b*.
- , und Riemerschmid, C., Ueber die Pyridinmonosulfosäure 1183*a*.
- , s. u. Besthorn, E.
- , W., Trennung d. Syrup v. Zucker *P.* 450*a*.
- Fittica, F., Ueber ein viertes Monobromphenol *R.* 2514*b*.
- Fittig, R., Notiz über die Umwandlung ungesättigter Säuren in die isomeren Lactone 373*a*; Notiz über das Verhalten der Lactone gegen Wasser 373*a*; Untersuchungen über die ungesättigten Säuren *R.* 403*a*; Beiträge zur Kenntniss der Perkinsehen Reaktion 1436*a*; Ueber die sogenannte Tetrinsäure, Pentinsäure, Hexinsäure u. s. w. 1939*b*.
- , und Ebert, G., Ueber die Cumarilsäure *R.* 412*a*.
- , und Erdmann, H., Synthese des α -Naphtols 43*a*.
- , und Jayne, W., Ueber die Phenyloxy-pivalinsäure *R.* 408*a*.
- , u. Roeder, F., Ueber eine neue mit der Itaconsäure isomere ungesättigte Säure 372*a*; Ueber eine neue mit der Crotonsäure isomere Säure 2592*b*.
- Fitz, A., Ueb. Spaltpilzgährungen 844*a*.
- Flawitzki, F., Ueber die chemische Wechselwirkung d. Elemente-Atome *R.* 3046*b*.
- Flehsig, E., Ueber Darstellung und chemische Natur d. Cellulosezuckers *R.* 2508*b*.
- Fleck, H., Ueber den Nachweis von Arsenik in Verbrauchsgegenständen *R.* 437*a*.
- Fleissner, F., s. a. Lippmann, E.
- Fliess, W., Das Piperidin als Anaestheticum und die Beziehung desselben zu seinem Homologen Coniin *R.* 2528*b*.
- Fliessbach, Filtrirapparat *P.* 451*a*.
- Flight, W., Zwei neue Mineralien des Aluminiums, Evigtokit und Liskeardit *R.* 958*a*; Untersuchungen des Meteorits, welcher am 16. Februar 1883 bei Alfianello im Distrikte Verolanova, in der Provinz Brescia i. Italien gefallen ist *R.* 2534*b*.
- Flückiger, F. A., Kaliumcarbonat 1143*a*.

- Föhr, C. F., Ueber die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen *R. 1393a.*
- Förster, M. von, s. a. Wolff, W. F.
- Forcrand, de, Untersuchungen üb. die Schwefelwasserstoffhydrate *R. 565a*; Bildungswärme der Glycolate im festen Zustand *R. 948a*; Ueber die Neutralisation der Glycolsäure dch. Basen *R. 962a*; Ueber die von Glycolsäure gebildeten Salze *R. 968a*; Ueber die Bildungswärme der Glycolate *R. 1093a*; Umwandlung von Glycolid in Glycolsäure *R. 1669a*; Darstellung des zweibasischen Natriumglycolats *R. 1870b*; Ueber Natriumalkoholate *R. 2272b*; Ueber Baryumalkoholat *R. 2272b.*
- Forrer, C., Ueber α -Monochlorzimtsäure *854a.*
- Forster, J., Ueber die Anwendbarkeit der Borsäure zur Conservirung von Speisen *1754b.*
- Fossek, W., Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds *R. 2500b*; Ueber ein dem Hydrobenzol analoges Derivat des Isobutyraldehyds *R. 2518b.*
- Foster, W., Das Verhalten des Stickstoffs der Kohle bei der trocknen Destillation u. die Menge des Stickstoffs in Kohle und Koke *R. 785a.*
- Fox, W., s. a. Wanklyn, J. A.
- Franchimont, A. P. N., Löslichkeit einiger Quecksilberverbindungen in Benzol *R. 387a*; Die Wirkung des Essigsäureanhydrides auf Epichlorhydrin *R. 394a*; Ueber den Paraldehyd *R. 395a*; Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde, Acetone und Oxyde *R. 402a*; Untersuchung eines Honigs aus Sumatra *R. 415a*; Ueber Vorlesungsvorlesungen *R. 774a*; Ueber eine neue Klasse stickstoffhaltiger Körper *R. 1869b*; Verhalten der Cellulose und Stärke bei Gegenwart v. Brom *R. 1872b*; Einwirkung der wirklichen (wasserfreien) Salpetersäure auf Amidokörper *R. 2674b.*
- Francke, G., Ueber Stärkbestimmung in Körnerfrüchten *R. 976a.*
- Frank, Poröse Steinmasse *P. 815a.* Neuerungen an dem Verfahren zur Herstellung fester poröser Steinmassen aus fein zertheilter Kieselsäure *P. 2697b.*
- Frankland, E., Beiträge zur Chemie der secundären Batterien *R. 1670a.*
- , F., Ueber die Gase, welche bei der Umwandlung des Grasses in Heu entwickelt werden *R. 1687a.*
- , u. Turner, Notiz über die Wirkung von Allyljodid auf Phenol in Gegenwart v. Zink oder Aluminium *R. 2514b.*
- Fremy u. Urbain: Gespinnstfasern aus Pflanzen *P. 1247a.*
- Fröntzel, J., Ueber normalen primären Hexylalkohol und Derivate desselben *743a.*
- Fresenius, W., Der Arsengehalt d. Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen *R. 2938b.*
- , R., u. Borgmann, E., Analysen von reinen Naturweinen *R. 443a.*
- Freydl, J., Notiz über die trockene Destillation v. Weinsäure u. Citronensäure mit überschüssigem Kalk *R. 963a.*
- Friedländer, E., Ueb. einige Derivate des α - und β -Naphthols *2075b.*
- , P., und Gohring, C. F., Ueber eine Darstellungsmethode im Pyridinkern substituirt. Chinolinderivate *1833b.*
- , u. Mähly, J., Ueber Dinitrozimtsäure *848a*; Zur Kenntniss des Isoindols (Phenylamphinitrils) *1023a.*
- , u. Wleügel, S., Zur Constitution des Anthranils *2227b.*
- Friedrich, R., Untersuch. üb. monohalogen-substituirte Crotonsäuren. Zersetzung mit Alkalien *R. 2667b*; Versuche zur Darstellung einer α -Chlorcrotonsäure *R. 2669b.*

- Frost, O. J., Pearce's Arsenikbestimmung *R.* 2530*b.*
- Fürth, H., Zur Kenntniss d. Cochenillefarbstoffes 2169*b.*
- , A., Ueber Isonitrosäuren 2130*b.*
- Funaro, A., u. Busatti, L., Chemisch-mineralogische Studien über italienische Mineralien *R.* 2939*b.*
- G.**
- Gabriel, S., Beitrag zur Kenntniss aromatischer Nitrosokörper 517*a.*; Ueber die Constitution einiger Derivate der Phthalylessigsäure 1992*b.*; Zur Kenntniss des *m*-Amidobenzaldehyds 1997*b.*
- , u. Borgmann, O., Ueber einige Benzylverbindungen 2064*b.*
- , u. Herzberg, M., Ueber *p*-Nitrobenzaldehyd u. *p*-Amidobenzaldehyd 2000*b.*; Ueber Abkömmlinge der Zimmt- u. Hydrozimmtsäure 2036*b.*
- Gaines, R. H., Ueber die Verflüssigung v. salpetriger Säure *R.* 2486*b.*
- Gal, H., Untersuchungen über die Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten d. poröse Körper *R.* 564*a.*; Untersuchungen über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine. Neue Methode zur Charakterisirung dieser Körper *R.* 961*a.*; Untersuchungen über die Metallderivate der Amide. Mittel, um ein Monamid von einem Diamid zu unterscheiden *R.* 1367*a.*
- Galle, K., Ueber Tetraäthylbenzol u. Hexaäthylbenzol 1744*b.*
- Gantter, F., Die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in den einzelnen Mostbestandtheilen 1701*b.*
- Gardner, E. V., Herstellung v. Bleiweiss *P.* 3079*b.*
- Gaskell, H., u. Hurter, F., Natriumbicarbonat *P.* 1514*a.*; Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat *P.* 2777*b.*
- Gasparin, P., de, Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde *R.* 579*a.*
- Gattermann, L., Ueber die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins 634*a.*
- Gautier, A., u. Etard, A., Ueber die Produkte der Bakteriongährung der Albuminoide *R.* 2526*b.*; Ueber die sauren Produkte der Bakteriongährung der Albuminoide 2527*b.*
- Gautrelet, Harnuntersuchung auf Zucker *R.* 1688*a.*
- Gavazzi, A., Ueb. einige Reaktionen d. gasförmigen Phosphorwasserstoffs *R.* 2279*b.*; Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyds zum Nachweis von Alkalijodüren neben den Chlorüren und Bromüren *R.* 2320*b.*
- Gawalowski, A., Aufbewahrung von Eisenvitriol *R.* 219*a.*; Scheidetrichter u. Fettbestimmungsapparat *R.* 253*a.*; Ein Indicator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direkt anzeigt *R.* 2773*b.*; Ueber Extraktionsapparate *R.* 3058*b.*; Ueber die Zusammensetzung einer Humus-Substanz aus russischem Tschernosom *R.* 977*a.*
- Gayon, U., u. Dupotit, G., Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite *R.* 221*a.*
- Gehring, Wasserdichter Anstrich *P.* 582*b.*
- Gelder, Q. van, Oelanstrich *P.* 983*a.*
- Gemperlé, Sprengmittel *P.* 448*a.*; Sprengpatronen *P.* 2695*b.*
- Gerber, M., Ueber die Prout'sche Hypothese *R.* 1669*a.*
- German, L., s. a. Fischer, O.
- Gerner, H., Verarbeitung von Kautschuk, Guttapercha und ähnlichen Harzen *P.* 3082*b.*
- Gernez, D., Untersuchungen über die Dauer der Erstarrung über-schmolzener Körper *R.* 218*a.*

- Gerold, J., u. Vachert, M., Transportabler Kessel zur Vorarbeitung von Ammoniakwasser *P.* 1245*a*.
- Gerrard, A. W., Untersuchung über das Alkaloid Gelsemin und einige krystallisirte Salze desselben *R.* 797*a*.
- Gesellschaft Vieille Montagne, Röstofen mit Rührwerk *P.* 2941*b*.
- Geuther, A., Untersuchungen über Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs *R.* 1370*a*; Ueber das gelbe und das rothe Bleioxyd *R.* 2281*b*; Ueber die Constitution des Acetessigesters und über diejenige des Benzols *R.* 2290*b*; Ueber die Constitution der Doppelverbindungen von Salzen d. Sulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern und über die Constitution der Sulfate, sowie über den Grund ihrer Dimorphie *R.* 2290*b*; Ueber einen neuen Abkömmling des Mannits *R.* 2764*b*; Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol u. Kresol *R.* 2767*b*.
- Giacosa, P., Ueber die Umwandlung der Nitrile im Organismus *R.* 2934*b*.
- Gibbons, W., Oelsaur. Uran *R.* 964*a*.
- Gibbs, W., Ueber zusammengesetzte anorganische Säuren *R.* 779*a*; Untersuchungen über die zusammengesetzten organ. Säuren *R.* 3061*b*.
- Giesel, F., s. u. Liebermann, C.
- Gilchrist und Thomas, Nickel. *P.* 264*a*.
- Gintl, W., u. Reinitzer, F., Ueber die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* *R.* 85*a*.
- Girard, Ch., u. Pabst, A., Ueber einige Azoverbindungen *R.* 759*a*.
- Gissmann, R., Ueber das Verhalten des Durols gegen Chromsäure und über Dinitrodurylsäure *R.* 418*a*.
- Gladstone u. Tribe, Ueber die Elektrolyse von Vitriolöl *R.* 2485*b*; Ueber Hydroxylamin *R.* 2488*b*; Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen *R.* 2488*b*; Ueber die Wirkung des Kupferzinkelementes auf Stickoxyd *R.* 2489*b*; Ueber die reducirende Wirkung von Bleischwamm *R.* 2494*b*; Ueber die Wirkung von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker *R.* 2509*b*; Ueber eine angebliche Alkoholreaktion *R.* 2535*b*.
- Gladysz, Aluminiumchlorid *P.* 447*a*.
- Glanz, Essigsäure Thonerde 448*a*.
- Glaser, F. O., Reinigung von durch Eisen verunreinigten Metallsalzlösungen *P.* 2325*b*; Verbessern des Tabaks *P.* 2699*b*.
- Glatz, A., Künstl. Leder *P.* 2699*b*;
- Glieckherr, F., s. a. Claus, A.
- Godefroy, Vereinte Wirkung des Kaliumbichromats und der Halogene auf organische Stoffe *R.* 2499*b*.
- Gohring, C. F., s. a. Friedländer, P.
- Goldberg, A., Zur titrimetrischen Stickstoffbestimmung in Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen 2546*b*.
- Goldschmidt, H., Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dikotone 2176*b*;
- , u. Constam, E. J., Ueber Pyridinbasen d. Steinkohlentheers 2976*b*;
- , u. Meyer, V., Ueb. d. Benzil 1616*a*.
- Goldschmidt, G., Ueber die Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride bei d. Destillation *R.* 967*a*;
- Zur Kenntniss der Destillationsprodukte des paraoxybenzoesäuren Kalkes *R.* 967*a*; Ueber das Pyrenchinon *R.* 1500*a*; Ueb. Papaverin *R.* 2685*b*.
- , u. Wegscheider, R., Ueber Derivate des Pyrens *R.* 1238*a*.
- Gore, G., Ueber die Darstellung der Linkswinsäure *R.* 2292*b*.
- Gorgeu, A., Ueber das Mangansulfid *R.* 567*a*; Ueber einige Verbindungen des Mangansulfits mit Alkalisulfiten *R.* 779*a*; Ueber künstlichen Hausmannit *R.* 1364*a*; Ueber die Darstellung von Schwerspath, Cölestin und Anhydrit *R.* 1859*b*.
- Gottlieb, E., Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger

- Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit *R. 3064b.*
- Gottschalk, Asbest-Metallgewebe. *P. 819a.*
- Graebe, C., Ueber die Aether der Phthalsture *860a*; Ueber eine mit dem Euxanthon isomere Verbindung *862a*; Ueber Acridin *2828b.*
- , u. G u y e, Ph. A., Ueber Hydrüre des Naphtalins *3028b.*
- Graeff, Fr., Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe *2246b.*
- Gramont, A. de, Einwirkung des Aldehyds auf Propylglycol *R. 2502b.*
- Graves, s. a. Plimton.
- Greene, W. H., Eine neue Form des Ureometers *R. 3058b.*
- Griess, P., Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe *836a*; Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen *2028b.*
- Griffiths, A. B., Chemisch-mikroskopische Untersuchungen über den Zelleninhalt gewisser Pflanzen *R. 1388a.*
- Grigorjew, P., Analyse einiger Wasser von Moskau *R. 88a.*
- Grimaux, E., Ueber eine neue Base der Chinolinreihe *R. 967a.*
- Grodzki, M., Ueber den qualitativen Nachweis von Acetal *512a.*
- Gröger, M., Zur Neutralfettbestimmung *R. 90a.*
- Grosjean, B., Beiträge zur Chemie der Weinsäure und Citronensäure *R. 3064b.*
- Grottrian, O., Ueber das elektrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässrigen Lösungen *R. 771a.*
- Grouven, H., Eine Methode der Stickstoffbestimmung v. allgemeiner Anwendbarkeit *R. 1111a*; Darstellg. von Strontiumcarbonat aus Celestin *P. 2536b.*
- Grüneberg, s. a. Vorster.
- Grüning, W., Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen *R. 969a*; Ueber die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure in kleinem Maassstabe *R. 1672a.*
- Gruner, Ueber die relative Oxydierbarkeit von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen *R. 567a.*
- Guareschi, J., u. M o s s o, A., Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen *R. 1511a.*
- Guéat, L., u. Chavanne, Fr., Herstellung von Chromsisen, Wolframsisen und Phosphorkupfer *P. 1891b.*
- Guldensteeden-Egeling, C., Ueb. Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei einem Myriapoden *R. 92a.*
- Guntz, Thermische Studien über die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser *R. 1669a*; Bildungswärme der Fluorverbindungen des Kaliums *R. 2272b.*
- Gustavson, G., Ueber die Ursachen des grossen Effektes bei den Reaktionen mit geringen Mengen von Chlor- und Bromaluminium *R. 784a*; Ueber die Bedingungen der Umwandlung des primären Propylradikals in das sekundäre *R. 958a*; Bildung gebromter aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Einwirken von Brom und Aluminiumbromid auf die flüchtigen Antheile des Erdöls *R. 2295b.*
- Guthzeit, M., s. a. Conrad, M.
- Guttstein, L., Ueber zwei neue Caprolactone *R. 403a.*
- Guyard, A., Untersuchungen über Jodstickstoff; über chemische Radiometer oder Photometer mittelst Jodstickstoff; über die Bereitung von Stickstoff, Jodammonium und jodsaurem Ammonium in der Kälte und unter dem Einfluss des Lichts; und über das Doppeljodür v. Kupfer und Stickstoff *R. 2490b*; Qualitativer Nachweis von Mangan im Handels-

- zink und in der Zinkasche, ferner Nachweis von Wismuth im Handelsblei mittelst Elektrolyse *R.* 2691*b*.
 Guye, P. A., s. a. Graebe, C.
- H.**
- Haas, L., Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode *R.* 1112*a*.
 Habermann, J., Ueber das Arbutin *R.* 2686*b*.
 Haerlin, Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten *R.* 232*a*. *R.* 964*a*.
 Hagen, A., s. a. Liebermann, C.
 —, E. B., Ueber die Wärmeausdehnung des Kaliums, des Natriums und deren Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande *R.* 1668*a*.
 Hager, H., Ueber Ammoniumarsenat *R.* 2279*a*; Neues Reagens auf Ammoniakgas und seine Homologen in der Kälte und Wärme *R.* 2319*b*; Reaktion auf salpetrige Dämpfe, Spuren Salpetersäure, auf Spuren Chlor u. s. w., Dütenprobe *R.* 2529*b*; Prüfung des Aetzkalis auf Salpetergehalt auf dem Wege der Dütenprobe, Prüfung auf Ammoniak *R.* 2529*b*.
 Haines, R., Bemerkungen zur Wasseranalyse *R.* 259*a*; Analyse eines Helvyns aus Virginia *R.* 263*a*.
 Haitinger, L., Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium; s. a. Lieben, A.
 Halberstadt, W., Neue Methode zur Trennung der Vanadinsäure von den Metallen *R.* 262*a*.
 Hall, F. P., Ueber die Einwirkung gewisser Pflanzensäuren auf Blei und Zinn *R.* 1216*a*.
 Hamburger, H. J., s. a. Mulder, E.
 Hammersten, O., Zur Frage, ob das Casein ein einheitlicher Stoff sei *R.* 805*a*; Ueber den Faserstoff und seine Entstehung aus Fibrinogen *R.* 1109*a*.
 Hampe, W., Oxalsäureanhydrid als Mittel zur Urprüfung alkalimetrischer Flüssigkeiten und des Chamäleons *R.* 809*a*; Zwei neue maassanalytische Manganbestimmungsmethoden *R.* 2531*b*.
 Hannau, R. u. Miller, J., Explosiv- und pyrotechnische Stoffe *P.* 3082*b*.
 Hantzsch, A., Condensationsprodukte des Acetessigäthers 740*a*; Ueber die Condensation von Acetessigsäuremethyläther mit Aldehydammoniak 1946*b*; Ueber die Condensation von Acetessigäther mit Orthoamidophenol 1948*b*; Zur Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak 1952*b*.
 Harcourt, V., Apparat zur Bestimmung des Volumens von Gasen *P.* 583*a*.
 Hardman, J., Destillation von Kohle *P.* 2697*b*.
 Harmsen, W., Farbstoffe aus diazotirten Basen und aromatischen Oxyensäuren *P.* 1518*a*.
 Harnack, E., Ueber das Erythroplein, das Alkaloid der Sassyrinde *R.* 87*a*.
 Hart, E., Piscidin (piscidia), das wirksame Princip des Jamaica-Kornelkirschbaumes (*Piscidia erythrina*) *R.* 1503*a*.
 Hartley, W. N., Ueber das Spektrum des Berylliums, nebst Bemerkungen über die Stellung dieses Metalles unter den Elementen *R.* 1859*b*; Ueber homologe Spectra *R.* 2659*b*; Ueber das Spektrum von Bor und Silicium *R.* 2660*b*.
 Hartmann, W. E. A., Filterpressen *P.* 2781*b*.
 Hartshorn, G. T., s. a. Jackson, L. C.
 Harvey, J. W., Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung des Manganhyperoxydes

- R. 262; Modifikation eines Verfahrens zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk *R.* 809a; Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung der Chromsäure in Chromaten und Bichromaten *R.* 975a.
- Haslam, A. R., Eine neue Reaktion zum Nachweis des Albumins im Harn *R.* 1688a.
- Hasse, S., Untersuchungen über die Ernährung von Kindern im Alter von 2 bis 11 Jahren *R.* 432a.
- Haussner, G., Ueber Minjak-Lagam *R.* 1387a.
- Hautefeuille, P. u. Margottet, J., Untersuchungen über die krystallisierten Phosphate *R.* 1096a; Ueber eine Verbindung von Phosphorsäure mit Kieselsäure *R.* 1214a; Untersuchungen über die Phosphate *R.* 1360a.
- Hazura, K., Ueber Nitroresorcin-sulfosäure *R.* 2516b.
- , s. a. Weidel, H.
- Heckel und Schlagdenhauffen, Chemische Studien über die Globularien *R.* 573a.
- Heckmann, J., Ueber Dinitrophenylacetessigester *R.* 2675b.
- Heen, P. de, Bestimmung der spezifischen Wärme einiger fester organischer Verbindungen; Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur *R.* 2655b.
- Hehner, O., Bestimmung der Härte des Wassers ohne Seifenlösung *R.* 1690a.
- , u. Carpenter, H. S., Ueber die Analyse von Sulfocarbonaten *R.* 975a.
- Heidler, J. u. Rosser, J., Antimonzusatz beim Verzinken von Eisen *P.* 2539b.
- Heim, R., Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure 1763b; Ueber die Umwandlung der Phenole in Nitrile und Säuren 1771b.
- Heimann, S., Behandlung von Torf *P.* 2698b.
- Heintzel, C., Verfahren zur Darstellung von weissem, giessbarem Cement *P.* 2537b.
- Heinzelmann, B., s. a. Mecus, L.
- Holbig, W., Darstellung v. Schwefelnatrium u. Schwefelkalium *P.* 95a.
- Hell, C., u. Urech, F., Verhalten des Carbo-trithiohexabromids beim Erhitzen und Bildung eines eigenthümlichen Farbstoffs 1144a; Weitere Beobachtungen über das Verhalten der Kohlenstoffthiobromide 1147a.
- Hellon, R., s. a. Tscherniac, J.
- Helms, A., Cinchocerotin *R.* 1386a.
- Hemilian, W., Ueber Diphenylparaxylylmethan und seine Oxydationsprodukte 2360b.
- Hemmann, G., s. a. Claus, A.
- Hemmerling, J., Verfahren z. Herstellung von Cementfliesen u. dgl. mit farbiger Deckschicht *P.* 3079b.
- Hengstenberg, R., Staffeleiessigbilder *P.* 1122a.
- Honke, G., Ueber das Colocythin *R.* 1385a.
- Henninger, A., Ueber die Einwirkung von Ameisensäure auf Erythrit *R.* 2502b.
- Henriot, Derivate des Strychnins *R.* 968a; Ueber eine bei der Oxydation des Strychnins entstehende Säure *R.* 1881b; Ueb. die vermeintliche Umwandlung von Brucin in Strychnin *R.* 2523b.
- u. Blarez, Ueber die Löslichkeit des Strychnins in Säuren *R.* 1501a.
- Henriques, R., Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols *R.* 235a.
- Henry, G., Alkohol aus der Maische *P.* 2700b.
- , L., Ueber die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern *R.* 1217a;

- R.* 1366*a*; Ueb. einige Phenolderivate *R.* 1378*a*; Ueber einige Derivate des Mannithexylens *R.* 2498*b*.
- Hensgen, G., Einwirkung des Salzsäuregases auf Sulfate *R.* 2660*b*.
- Hentschel, W., Ueber phenylierte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure *R.* 795*a*; Zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff u. von Triphenylguanidin *R.* 2301*b*; Darstellung von Salicylsäure und alkylirten Phenolen a. Phenylkohlenäureestern *P.* 2698*b*.
- Henzold, O., Ueber eine neue Bildungsweise d. Anthracens *R.* 2309*b*.
- Hepp, P., Ueber Trinitroderivate des Benzols u. Toluols *R.* 232*a*; Ueber Additionsprodukte v. Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen *R.* 234*a*.
- Herberts, H., Fabrikation von Aetznatron und Aetzkali *P.* 2324*b*.
- Herrmann, F., Ueber die Constitution des Succinylbernsteinsäureesters 1411*a*.
- , R. P., Darstellung von Zink auf elektrischem Wege *P.* 2779*b*.
- Herzberg, M., s. u. Gabriel, S.
- Herzen, A., Ueber den Einfluss der Milz auf die Bildung des Trypsins. Ueb. den Rückschlag des Trypsins zu Zymogen unter dem Einfluss der Kohlenoxydvergiftung *R.* 1106*a*.
- Herzfeld, A., Ueb. Maltose *R.* 2672*b*; Ueber Glucosäuren verschiedenen Ursprungs *R.* 2763*b*.
- Herzig, J., Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol *R.* 420*a*; Ueber Guajakonsäure und Guajakharzsäure *R.* 421*a*.
- Hess, B., Herstellung künstlicher Steine aus Serpentin, Speckstein, Feldspath, Glimmer, Quarz und Thon *P.* 2779*b*.
- Hesse, O., Zur Geschichte der Cuprearinden 58*a*; Einige Bemerkungen üb. Benzochinon *R.* 2767*b*; Salzsaures Trimethylanin-Goldchlorid 3014*b*.
- Heumann, K., Vorbrennung des Schwefels mit weisser Phosphoreszenzflamme 139*a*.
- , und Köchlin, P., Zur Kenntniss d. Pyrosulfurylchlorids 479*a*; Ueb. das Verhalten des Sulfurylchlorids u. der Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur 602*a*; Beiträge zur Kenntniss des Thionylchlorids und Pyrosulfurylchlorids 1625*a*.
- , s. a. Billitz, G.
- , s. a. Pierson, A.
- Heusser, E., Gewinnung von Glas und Wasserglas in Schachtöfen *P.* 2538*b*; Darstellung niedrigsiedender u. hochsiedender Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Chlor und Salzsäure, bezw. von Chlorzink u. Salzsäure auf die bei der trockenen Destillation der Steinkohlen oder eines Gemisches von Steinkohlen mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheerölen entstehenden Oele *P.* 3078*b*.
- Higgin, A. F., s. a. Cross, C. F.
- Hill, H. B., Ueber die Constitution der substituirten Acryl- u. Propionsäuren *R.* 80*a*; Ueber substituirte Brenzschleimsäuren 1130*a*.
- , u. Mabery, C. F., Ueb. einige tetrasubstituirte Propionsäuren *R.* 80*a*.
- Hinsberg, O., Ueb. einige Derivate der Anhydroamidooxalyltoluidsäure 1531*a*.
- Hislop, R., Schwefel aus Gaskalk *P.* 1515*a*.
- Hjelt, E., Ueber Allylbernsteinsäure und eine Carbocaprolactonsäure 333*a*; Lactone aus Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure und Diallylessigsäure *R.* 405*a*; Ueber Dicarhocaprolactonsäure 1258*a*; Ueber die Identität der Isopropylbernsteinsäure mit Pimelinsäure aus Camphersäure 2621*b*; Ueber Reduktion von Brenzweinsäurechlorid 2624*b*.
- Hock, K., Ueber Verbindungen des Chinolins mit Phenolen 385*a*.

- Hodgkinson, W. R., u. Matthews, P. E., Ueber einige Derivate des Fluorens, $C_{13}H_{10}$ R. 1102a.
- Höhnel, Fr. von, Beiträge zur technischen Rohstofflehre R. 245a.
- Hölzer, A., Zur Darstellung d. Glycolsäure 2954b.
- Hönig, M., und Zatzek, E., Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen R. 2660b; Zur direkten Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien R. 2690b.
- Hoerenz, Emailiren von Eisenguss P. 581a.
- Hösslin, H. v., Ueber Ernährungsstörungen in Folge Eisenmangels in der Nahrung R. 433a.
- Hofmann, A. W., Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf die Amine 558a; Noch einige Beobachtungen über Piperidin und Pyridin 586a.
- , L., u. Königs, W., Ueber Tetrahydrochinolin 727a.
- Hofmeier, M., Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel des Neugeborenen und seine Beeinflussung durch die Narcose der Kreissenden R. 250a.
- Hofmeister, F., Ueber die physiologische Wirkung der Platinbasen R. 1508a.
- Holliday, Th., Fabrikation von »Nitroschwefelsäure« P. 1244a.
- , Ch., Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser P. 1693a.
- Holm, J., Ueber einige Fluorenderivate 1081a.
- Homolka, B., s. a. Baeyer, A.
- Hoogewerff, S., Ueb. d. Farbstoffe aus Chinolin u. Lepidin R. 1501a.
- , u. Dorp, W. A. van, Ueb. das Chinolin aus dem Steinkohlentheer und aus den Chinabasen sowie seine Oxydation mit Kaliumpermanganat R. 425a; Ueber das Cyanin aus Chinolin R. 1331a; Ueber das Lepidin R. 1381a; Ueber die Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat R. 2769b.
- Hoppe-Seyler, F., Ueber Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff 117a; Gährung der Cellulose 122a; Ueb. die Activirung des Sauerstoffs durch freiwerdenden Wasserstoff und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd u. salpetriger Säure 1917b.
- , G., Ueb. das physiologische Verhalten der Orthonitrophenylpropionsäure R. 577a; Beiträge zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn u. des künstlichen Diabetes mellitus R. 1883b; Zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn R. 2931b.
- Horadam, J., Conservirung von Leim P. 984a.
- Hornig, F., Gewinnung von Theer und Ammoniak bei der Coksbereitung P. 1398a.
- Houzeau, A., Ueber die Ursache, welche den Ammoniakgehalt der Regenwässer beeinflussen R. 579a.
- Huet, A. J., Fett u. s. w. aus thierischen Abfällen P. 97a.
- Hüfner, G., und Külz, R., Ueber den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins R. 1510a; Untersuchungen zur physikalischen Chemie d. Blutes R. 2689b.
- Hugouenq, L., Neues Verfahren der Harnstoffbestimmung R. 1881b.
- Humpidge, T. S., Ueber das Atomgewicht des Berylliums R. 2494a; Antwort auf eine Bemerkung des Hrn. J. E. Reynolds über das Atomgewicht d. Berylliums R. 2659b.
- Hundeshagen, F., Zur Synthese d. Lecithins R. 2670b.
- Huntington, A. K., Legirungen P. 2779b.
- , und Koch, W. E., Gewinnung edler Metalle aus ihren Erzen. P. 2538b.

- Hurff, G. B., s. a. Austen, P. T.
 Hurter, F., s. a. Gaskoll, H.
 Husson, C., Untersuchung von Blutflecken auf Kleidern, welche gewaschen worden sind *R.* 3075 *b.*
- L.**
- Igelström, Ueber neue Mineralien aus Wermland *R.* 1243 *a.*
 Ilosvay, s. a. Berthelot.
 Irvine, R., Gewinnung von Anthracen aus Reten *P.* 2698 *b.*
 Isambert, Ueber das Ammoniumsulfhydrat *R.* 220 *a.*; Ueber die Dämpfe des carboninsauren Ammoniums *R.* 568 *a.*; Ueber die Dissociation des Bromphosphoniums *R.* 947 *a.*; Ueber die Dampfspannung der Sulfhydrate des Aethylamins und des Diäthylamins *R.* 951 *a.*; Ueber Phosphoresquisulfid *R.* 1493 *a.*; Ueber die Subulfide d. Phosphors *R.* 1673 *a.*; Ueber die Sulfide des Phosphors *R.* 1858 *b.*
- J.**
- Jackson, C. L., und Hartshorn, G. T., Ueber einige *p*-Brombenzylverbindungen *R.* 2926 *b.*
 —, u. Menke, A. E., Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilin (Vorläufige Notiz) *R.* 569 *a.*; Ueber Curcumöl-Turmerol *R.* 571 *a.*; Ueber gewisse Substanzen aus der Curcumawurzel, Curcumin *R.* 572 *a.*; Eine neue Methode der Borneoldarstellung aus Camphor *R.* 2930 *b.*
 —, H., Ueber die Reaktion der Schwefelsäure auf Jodkalium *R.* 2280 *b.*
 Jacobsen, E., Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- u. Chinolinbasen *P.* 1892 *b.* *P.* 2942 *b.*; Neuerungen an dem unter No. 19306 geschützten Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen *P.* 2541 *b.*
 —, u. R., Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe *P.* 582 *a.*
- Jacobsen, E., u. Reimer, C. L., Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolinbasen 513 *a.*; Zur Kenntniss des Steinkohlentheorchinolins 1082 *a.*; Ueber Condensationsprodukte methylierter Chinoline u. Pyridine 2602 *b.*
 —, O., Notiz über die Phosphorescenz des Schwefels 478 *a.*; Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren 1692 *b.*
 —, u. Ledderboge, H., Ueber die Amidometaxyloisulfonsäure 1, 3, 4, 6, 198 *a.*
 —, u. Meyer, H., Ueber die vom Pseudocumol sich ableitenden Sulfamin- und Oxyssäuren 190 *a.*
 —, u. Wierss, F., Ueber einige Derivate der Orthotoluylsäure 1956 *b.*
 —, R., Klärpapier *P.* 984 *a.*
 —, R., s. a. Jacobsen, E.
 Jaffé, M., Ueber das Vorkommen von Mannit im normalen Hundoharn *R.* 1388 *a.*; Ueber die Tyrosinhydrantoinensäure *R.* 1889 *a.*; eine empfindliche Reaktion auf Kynurensäure *R.* 1511 *a.*
 Jahn, H., Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. F. Noack: Ueber eine neue Darstellung von Kohlenoxyd 308 *a.*; Elektrolytische Studien 2449 *b.*
 Jahns, E., Zur Kenntniss der Agaricinsäure *R.* 1886 *a.*; Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen *R.* 2506 *b.*; Ueber das ätherische Oel von Thuja occidentalis *R.* 2929 *b.*
 Jaksch, R. v., Ueber das Vorkommen d. Acetessigsäure im Harn *R.* 2314 *b.*
 Jackson, E., Ueber ein neues Reagens auf Titan und ein neues Oxyd dieses Metalles *R.* 1112 *a.*
 James, J. W., Ueber Aethylenchlorbromid u. Abkömmlinge d. Aethylenchlorosulfocyanids *R.* 79 *a.*
 Jameson, J., Fabrikation von Coks *P.* 3079 *b.*
 Jamin, J., Ueber den kritischen Punkt der verflüssigbaren Gase *R.* 1492 *a.*

- Jannettaz, E., Neol u. Clermont, Notiz über die Krystallisation von Substanzen unter hohem Druck *R.* 2659*b*.
- Janny, A., Ueb. die Acetoxime 170*a*.
- Janovsky, J. V., Beitrag zur Kenntniss der Dichlorsubstitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure 1486*a*; Ueber Nitro- u. Amidoderivate des Azobenzols *R.* 1499*a*; Ueber Amidoazobenzolparasulfosäure *R.* 2515*b*.
- Japp, F. R., Ueber Acetonaddition unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien 282*a*; Ueber Condensationen von Verbindungen, welche die Dicarbonylgruppe enthalten, mit Aldehyden u. Amoniak 284*a*; Ueber Ammoniakderivate d. Benzils 2636*b*.
- , u. Miller, N. H. J., Ueber Hydrocyanide der Diketone und deren Verseifung 2416*b*.
- , u. Streatfeild, F. W., Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon und Acetessigäther 275*a*, 726*a*.
- , u. Tresidder, R. C., Einwirkung der Nitrile auf Benzil 2652*b*.
- Jarolimck, A., Ueber die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Kohlensäuredämpfe *R.* 383*a*; Ueb. d. Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe *R.* 1211*a*.
- Jayne, H. W., Ueber das Phenylbutyrolacton und die Phenylparacensäure *R.* 406*a*; s. a. Fittig, R.
- Jessen, E., Einige Versuche über die Zeit, welche erforderlich ist Fleisch und Milch in ihren verschiedenen Zubereitungen zu verdauen *R.* 1882*b*.
- Jörgensen, A., Ueber die Verfälschung der Milch und die Nachweisung derselben mittelst des Refraktometers *R.* 439*a*.
- , S. M., Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen *R.* 1862*b*.
- Joffre, J., Neue Methode, Farbstoffe auf Garnen und Gewoben zu ermitteln *R.* 263*a*.
- Johanson, E., Heizwerth eines Torfes *R.* 446*a*.
- Johnson, G., Die Einwirkung von Kali auf Albumin *R.* 972*a*.
- Joly, A., Ueber das Bor *R.* 2492*b*.
- Jorissen, A., Ueber die Rolle des Amygdalins während der Keimung der bitteren Mandeln *R.* 2683*b*.
- Joslin, O. T., s. a. Clarke, F. W.
- Jourdan, F., Zersetzung benzilarziger Körper durch Cyankalium 658*a*; s. a. Fischer, E.
- Julius, P., Ein neuer Exsiccatoraufsatz *R.* 3058*b*; Ueber das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Brom und Jod *R.* 3058*b*.
- Just, F., Ueber den Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom aktiven Amylalkohol derivirenden Aethane *R.* 2664*b*.

K.

- Kachler u. Spitzer, F. V., Ueber Bromdinitromethan 1311*a*; Bildungsweisen d. isomeren Bibromcampher *R.* 2311*b*; Ueber die Einwirkung v. Natrium auf Campher *R.* 2311*b*; Verhalten der isomeren Bibromcampher geg. Salpetersäure *R.* 2524*b*; Ueber Oxycampher aus β -Bibromcampher *R.* 2524*b*.
- Kahlbaum, G. W. A., Einige kleine Aendergn. am Pyknometer *R.* 1491*a*; Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck 2476*b*.
- Kalekhoff, F. A., Zur Kenntniss d. Amidophenole 374*a*, 1825*b*.
- Kaleczinszky, A., Die quantitative chemische Analyse des Amphibols von Szarvaskö bei Erlau *R.* 579*a*.
- Kalle u. Co., Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Paradiaminen auf die amidirten Aether der Phenole *P.* 2540*b*.

- Kanonnikow, J., Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen *R.* 950*a*; Ueb. d. Wechselbeziehungen zwisch. dem Lichtbrechungsvermögen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen *R.* 3047*b*.
- Kathe, Feuerfeste Farbe *P.* 816*a*.
- Kauder, E., Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid *R.* 2506*b*.
- Kauffmann, G., Ueb. d. β -Naphthocumarin 683*a*.
- Kobler, E. A., s. a. Clarke, F. W.
- Keil, P., Entphosphorung des Eisens in der Glühhitze *P.* 2538*b*.
- Keim, A., Wetterbeständige Wandgemälde *P.* 982*a*.
- , u. Thenn, F., Conservirung, Härtung und Färbung von Kunstdenkmälern aus Stein, Terracotta u. s. w. *P.* 2942*b*.
- Keiser, E. H., Schwefelbestimmung in organischen Substanzen *R.* 2529*b*.
- , s. a. Remsen, J.
- Kekulé, A., Ueber die Carboxytronsäure und die Constitution des Benzols *R.* 2920*b*.
- Kelbe, W., Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe dch. Chlor 617*a*; Ueber die oxydierende Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das *m*-Isobutyltoluol 619*a*; Ueber Krystallform und Zusammensetzung des *p*-toluolsulfosauren Baryums 621*a*; Ueber die Einwirkung der Säureamide auf die aromatischen Aminbasen 1199*a*.
- , u. Baur, A., Ueb. zwei in d. Harzessenz vorkommende Butyltoluole 2559*b*.
- , u. Lwoff, J., Ueber das Vorkommen von Methylalkohol in den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums 351*a*.
- , Warth, C., Ueber das *m*-Isocymidin *R.* 2923*b*.
- Kempner, G., Ueber den Einfluss mässiger Sauerstoffverarmung der Einathmungsluft auf den Sauerstoffverbrauch der Warmblüter *R.* 249*a*.
- Kendall, E., Anilin und Toluidin *P.* 96*a*.
- , J. A., Verfahren, Kohlengas und ähnliche Gase zur Benzolgewinnung geeigneter zu machen und den Benzolgehalt zu erhöhen *P.* 2698*b*.
- Kessler, L., Ueber eine Methode, mürbe Kalksteine mit Hilfe von Kieselfluorsalzen unlöslicher Oxyde zu härten *R.* 1364*a*.
- Kidd s. a. Morgan.
- Kiliani, H., Ueber Saccharon und Saccharin *R.* 2294*b*; Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd (Darstellung von Glycolsäure) 2414*b*; Ueber ein neues Saccharin aus Milchsücker 2625*b*.
- Kinnicut, L. P., Eine Modifikation von Noack's Verfahren zur Darstellung von Kohlenoxyd *R.* 1494*a*.
- , u. Nef, J. U., Volumetrische Bestimmung d. gebundenen salpetrigen Säure *R.* 3074*b*.
- Kissel, J., Zur Frage üb. die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe *R.* 959*a*.
- Kissling, R., Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken *R.* 1113*a*; Das Tabaksfett 2432*b*; Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid *R.* 2691*b*.
- Kiticsán, S., Ueber einige Bestandtheile des Weindestillates 1179*a*.
- Kjeldahl, S., Neue Methode z. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern *R.* 2774*b*.
- Klein, D., Ueber die verschiedenen Arten von borwolframsauren Salzen *R.* 1214; Ueber eine neue Art von Borwolframat *R.* 1674*a*; Ueb. die Emetica der Schleimsäure *R.* 1871*b*.
- Kleinert, Die Alkoholbestimm. bei Bieruntersuchungen nach der halymetrischen Methode *R.* 3076*b*.

- Klopl, A., Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläth. *R.* 401*a*; Verhalten von Oxybenzoesäure gegen Aetzbaryt *R.* 795*a*; Ueber die Produkte der trockenen Destillation von *p*-Oxybenzoesäure *R.* 2676*b*.
- Klinger, H., Ueber die Reduktion von Nitrotoluol und Nitrobenzol *R.* 941*a*; Ueber das Isobenzil 994*a*; Ueber basische Doppelsalze 997*a*.
- Klinkenberg, Ueber die Analyse der Malzextrakte *R.* 438*a*.
- Klunge, A., Zum Nachweis der Aloë — Neue Aloëreaktionen *R.* 1691*a*.
- Knorr, L., Neue Synthese von Chinolinderivaten 2593*b*; Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin 2597*b*.
- Knorre, G., v., Beiträge zur Kenntniss d. Wolframverbindung. *R.* 781*a*.
- Knyrim, M., s. a. Zimmermann, J.
- Kobek, H., Ueber einige Abkömmlinge des Thymols 2096*b*.
- Kobert, R., Zur Pharmakologie des Mangans und Eisens *R.* 1508*a*.
- Koch, W. E., s. a. Huntington, A. K.
- Kocke, s. a. Schüchtermann.
- Köchlin, P., s. a. Heumann, K.
- Köhler, H., Darstellung von Nitrosophenolen mittelst Metallnitriten *P.* 3080*b*.
- Köhnlein, B., Eine bequeme Darstellung der Paraffine 560*a*.
- König, Alizarinblau *P.* 266*a*.
- , J., Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigem Guano *R.* 437*a*.
- Königs, W., u. Körner, G., Ueber Oxycinchoninsäure und Oxychinolinsäure 2152*b*.
- , s. a. Hoffmann, L.
- Körner, G., u. Böhringer, C., Ueber die Alkaloide der Angustura-Rinde *R.* 2305*b*.
- , u. Menozzi, A., Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf Leucin und analoge Substanzen *R.* 2670*b*.
- Körner, G., s. a. Königs, W.
- , s. a. Fischer, O.
- , H., Ueber Paradinormalpropylbenzol *R.* 417*a*.
- Kohlmann, B., Apparat zur Maassanalyse *R.* 1639*a*.
- Kolbe, H., Einfache Darstellungsweise v. Phenetol *R.* 1497*a*; Was ist Isatin? *R.* 2305*b*; Versuche über Darstellung von Nitrophenetol *R.* 2514*b*; Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure *R.* 2517*b*; Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure (Nachtrag) *R.* 2528*b*.
- Kommenos, T., Ueb. die Einwirkung von Fettaldehyden auf Malonsäure und Aethylmalonat *R.* 1679*a*.
- Kondakow, Analyse v. Konkretionen aus feuerfestem Thone von Bachmut *R.* 977*a*.
- Konowaloff, Ueber das Pyroschwefelsäurechlorid *R.* 220*a*; Zur Kenntniss des Pyrosulfarylchlorids 1127*b*; Ueb. d. Pyroschwefelsäurechlorid *R.* 1213*a*, 1365*a*; Ueber die Bildungswärme von Pyrosulfarylchlorid 2629*b*.
- Kopp, A., s. a. Michael, A.
- , H., Ueber die sog. specifischen Volume flüssiger Substanzen 2458*b*.
- Kornatzki, O., Ueber eine *p*-Bromtoluoldisulfosäure *R.* 2921*b*; Ueb. einige Azotoluoldisulfosäuren *R.* 2922*b*.
- Korschelt, O., Herstellung eines weissen Kalkthonerdeglases *P.* 2696*b*.
- Korvin-Sakovicz, Th. v., u. Rosenblum, D., Entfärben krystallisirten, wasserfreien Traubenzuckers *P.* 2700*b*.
- Kossel, A., Zur Kenntniss der gepaarten Schwefelsäuren *R.* 806*a*.
- Krafft, F., Ueber die Identität der Braunkohlenparaffine mit den künstlichen Normalparaffinen *R.* 391*a*; Zur Darstellung von Alkoholen, insbesondere über normalprimären Decylalkohol $C_{10}H_{22}O$, Dodecylalkohol $C_{12}H_{26}O$, Tetradecylalkohol $C_{14}H_{30}O$, Hexadecylalkohol $C_{16}H_{34}O$ u. Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$ 1714*b*; Zur

- Darstellung höherer Olefine, insbesondere über Dodecylen $C_{12}H_{24}$, Tetradecylen $C_{14}H_{28}$, Coten oder Hexadecylen $C_{16}H_{32}$ u. Octadecylen $C_{18}H_{36}$ 3018*b*.
- Kraut, K., Ueber Chlorkalk u. Chlorlithion *R.* 2913*b*.
- Kreis, H., s. a. Meyer, R.
—, s. a. Meyer, V.
- Krotzschy, M., Ueber die Oxydation v. Kynurin u. Kynurensäure *R.* 969*a*.
- Kronecker, F., Ueber die Hippursäurebildung beim Menschen in Krankheiten *R.* 1508*a*.
- Kruckenberg, C. F. W., s. Ewald, A.
- Krüss, G., Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns 2044*b*.
—, u. Oeconomides, S., Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und d. Absorptionsvermögen organischer Verbindungen 2051*b*.
- Krutwig, J., u. Cochetoux, A., Eisenbestimmung mittelst Permanganatlösung in salzsaurer Lösung 1534*a*.
- Kudelski, Sulfite für Bleichzwecke *P.* 1121*a*; Darstellung von Sulfiten der Alkalien zum Auslaugen von Holz und Faserstoffen *P.* 2325*b*.
- Kügler, K., Ueber den Maticocampher 2841*b*.
- Kühnemann, Scheidung u. Reinigung des Zuckerrübensaftes *P.* 2943*b*.
- Külz, E., Ueber die Schicksale des Chlorhydrates und Butylchlorhydrates (Crotonchlorhydrates) im Thierkörper *R.* 92*a*; Zur Kenntniss der synthetischen Vorgänge im thierischen Organismus *R.* 1110*a*.
—, R., Ueber das Laserpitin *R.* 1385*a*; Bestimmung des Molekulargewichts vom Schweinehämoglobin durch Verdrängung d. Kohlenoxyds seiner Kohlenoxydverbindung mittelst Stickoxyd *R.* 1511*a*.
—, s. a. Hüfner, G.
- Küsel, W., Auslaugen von Salzgemischen *P.* 95*a*.
- Küzel, H., s. a. Fischer, E.
- Kuklin, E., Ueber die spezifische Wärme u. die latente Verdampfungswärme einiger fraktionirter Destillationsprodukte der Naphta *R.* 949*a*.
- Kunde, M., u. Tenthorn, G., Die Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure *R.* 1512*a*.
- Kurbatow, A., Ueber die Einwirkung von Chlor auf einige Destillationsprodukte der Naphta *R.* 966*a*.
- Kynaston, Eisenfreie schwefelsaure Thonerde *P.* 1514*a*.

L.

- Lach, B., Zur Kenntniss d. Aldoxime 1780*b*.
- Lachowicz, B., Ueber d. Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenanthrenchinon 330*a*; Ueber Dichlorphenanthron und seine Reduktionsprodukte *R.* 2518*b*; Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe *R.* 2662*b*; Ueber die Bestandtheile des galizischen Petroleums *R.* 2663*b*.
- Ladenburg, A., Ueber die Imine 1149*a*; Die Constitution des Atropins *R.* 1238*a*; Darstellung d. Chlorhydrine 1407*a*; Ueber das Hydrotropidin 1408*a*; Methode zur Synthese in der Pyridinreihe 1410*a*; Vorlesungsversuche 1478*a*; Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Piperidin 2057*b*; Ueber die Synthese des γ -Aethylpyridins und die Beziehungen des Pyridins zum Benzol 2059*b*.
- Lagrange, P., Ueber das Mitfallen von Glucose beim Fällern mit Blei 2775*b*.
- Lahrman, O., Künstliche Muttermilch *P.* 98*a*.
- Lalande, de, und Chaperon, G., Ueber ein neues Kupferoxydelement *R.* 2659*b*.
- Laligant, s. a. Sanlaville.

- Landmann, B., Bestimmung der Essigsäure im Wein durch Destillation mit Wasserdämpfen *R.* 3076*b*.
- Landolf, F., Ueber die Zersetzungsprodukte des α -Fluorborsäureacetons durch Wasser *R.* 962*a*.
- Landolt, H., Ueber die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässrigen Lösungen 2958*b*.
- Landrin, E., Ueber die Einwirkung verschiedener Kieselsäurearten auf Kalkwasser *R.* 1095*a*; Ueber die Einwirkung des Wassers auf den Kalk von Theil und über die Existenz einer neuen hydraulischen Verbindung, den Puzzo-Portland *R.* 1365*a*.
- Landsberg, M., Ueber Imide zweibasischer Säuren *R.* 230*a*.
- Landshoff, L., Ueber eine neue Darstellungsmethode von β -Naphthylaminsulfosäuren 1931*b*.
- Landwehr, H. A., Ueber Macin, Metalbumin u. Paralbumin *R.* 2934*b*; Ein neues Kohlehydrat (thierisches Gummi) im menschlichen Körper *R.* 2935*b*.
- Lanquetin, Chlormagnesium *P.* 264*a*.
- Lauber, E., Ueber das Türkischrothöl *R.* 972*a*.
- Lauth, Ch., Ueber Gebrüder Boulier's Pyrometer *R.* 2659*b*.
- Leather, Salzsäure-Reinigung *P.* 447*a*.
- Lobedeff, A., Woraus bildet sich das Fett in Fällen der akuten Fettbildung? *R.* 2687*b*.
- Lecco, M. T., s. a. Meyer, V.
- Le Chatelier, s. a. Mallard.
- Leconte, J., Die Gesamtmenge der Kohlensäure in der Atmosphäre *R.* 219*a*.
- Ledderboge, H., s. a. Jacobsen, O.
- Lec, R. B., Anwendung des Kupferzinkpaares zur Bestimmung der Nitrate im Wasser *R.* 2529*b*.
- Leeds, A. R., Ueber Oenantholanilin, Oenanthoxylin und Oenantholnaphthylamin 287*a*; Ueber Cryptidin 289*a*; Ueber den bei der Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhaltenen unlöslichen Rückstand 290*a*; Ueber Acroleinuroid mit Bemerkungen zu H. Schiff's Mittheilungen über condensirte Ureide 293*a*; Ueber eine photochemische Methode der Bestimmung organischer Substanz im Trinkwasser *R.* 2321*b*; Die Umwandlung v. Kohlenoxyd in Kohlensäure durch activen, d. h. nascirenden Sauerstoff *R.* 2660*b*.
- Leffler, C. J. L., Darstellung von metallischem Wolfram u. Wolframlegirungen *P.* 2326*b*.
- Legler, L., Ueb. einige Bestimmungsmethoden d. Methylaldehyds 1333*a*; Ueber ein neues Produkt der langsamen Verbrennung d. Aethyläthers *R.* 1367*a*.
- Lehmann, V., Zum Quecksilbernachweis *R.* 1509*a*.
- Lellmann, E., Ueber das Verhalten der Cyansäureverbindungen der drei isomeren Phenylendiamine 592*a*; Ueber Nitro- und Amidoderivate des Benzolsulfanilids und des Benzolsulfparatoluids 594*a*; Ueber das verschiedene chemische Verhalten aromatischer Diamine *R.* 2766*b*.
- Lembach und Schleicher, Herstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffs aus Diäthylanilinazobenzolparasulfosäure *P.* 1891*b*.
- Lemoine, G., Ueber Phosphorsequisulfid *R.* 1672*a*.
- Lenz, W., Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtliche chemische Untersuchungen *R.* 2938*b*; Zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium *R.* 2774*b*.
- Leod, H. M., Verdampfen im Vacuum *R.* 2485*b*.
- Lerch, O., Ueber Brom- und Jodmagnesium *R.* 2915*b*.
- Lescœur, H., Notiz über die Baryumhydrate *R.* 1673*a*.

- Levallois, A., Einwirkung von Schwefelblei auf die Metallchloride *R.* 1860*b*.
- Levy, S., Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons 1444*a*.
- Lewinstein, J., Ueber eine Trisulfosäure des β -Naphthols 462*a*.
- Lewis, Bleiglätte aus Bleirauch *P.* 814*a*.
- Lewkowitsch, J., Die Linksmandelsäure und das optische Drehungsvermögen derselben 1565*a*; Spaltung der inaktiven Mandelsäure in ihre beiden optisch aktiven Isomeren 1568*a*; Optisch aktive Glycerinsäure u. optisch aktive Milchsäure 2720*a*; Umwandlung der aktiven Mandelsäuren in inaktive 2721*a*.
- Lewy, L., Trennung von Anilin, Para- und Orthotolidin *P.* 980*a*.
- Licht, O., Aufbesserung von Rübensaft *P.* 818*a*; Aufbesserung von Rübensäften durch Anwendung von Eisenchlorid *P.* 2327*b*.
- Lidow, A., Ueber die Löslichkeit des Anilins in einer Lösung eines Anilinsalzes *R.* 2297.
- , s. a. Tichomirow, W.
- Lieben, A., und Haitinger, L., Untersuchungen über Chelidonsäure 1259*a*; Notiz über die Umwandlung der Meconsäure in Pyridin 1263*a*.
- u. Zeisel, S., Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate *R.* 786*a*. *R.* 2500*b*.
- Lieber, K., Darstellung von Baryum- und Strontiumcarbonat aus Schwerspath bzw. Coelestin *P.* 1890*b*.
- Liebermann, C., Nachtrag zu der Mittheilung über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon 54*a*; Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser 1927*b*; Zur Constitution der Azonaphtholfarbstoffe 2358*b*.
- u. Giesel, F., Ueber Chinovin u. Chinovasäure 926*a*.
- Liebermann, C., u. Hagen, A., Ueber die Einwirkung v. Schwefelsäure auf Di- u. Triallylamin 1641*a*.
- u. Paal, C., Ueber Derivate des Allylamins 523*a*.
- u. Scheibler, C., Ueber die Reduktion des Saccharins 1821*b*.
- , L., Ueber die in d. Milch enthaltenen Eiweissstoffe *R.* 1114*a*; Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch *R.* 2939*b*.
- Liebreich, O., Seife aus kalt verseifbaren Fetten *P.* 933*a*.
- Liechti, L. u. Suida, W., Ueber die Zusammensetzung der sogenannten Türkischrothöle 2453*b*.
- Lienau, F., Schwefelsaure Thonerde *P.* 448*a*; Unschädlichmachung des in der mit Magnesia neutralisirten, schwefelsaure Thonerde enthaltenen Eisenoxyds durch Ueberführung desselben in Eisenoxydalmagnesiumsulfat *P.* 2537*b*.
- Limpach, L., Berichtigung 726*a*.
- Limpricht, H., Ueber das Verhalten der Amide einiger Sulfosäuren gegen salpetrige Säure *R.* 2924*b*; Ueber Amidthiosulfonsäuren *R.* 3068*b*.
- Lindet, L., Ueber die Gegenwart von Mannit im Ananas *R.* 2508*b*.
- Lindo, D., Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat und den Einfluss gewisser Reagentien, welche bei der Trennung der Säure von den Basen verwendet werden *R.* 3074*b*.
- Link, W., s. a. Roemer, H.
- Lipp, A., Ueber Phenylglycerinsäure 1286*a*; s. a. Erlenmeyer, E.
- Lippe, H. v. der, s. a. Claus, A.
- Lippmann, E. u. Fleissner, F., Zur Kenntniss der Azyline 1415*a*. *R.* 2768*b*.
- , v. O., Ueber das Vorkommen von Coniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe 44*a*; Ueber eine neue, im Rübensaft vorkommende Säure 1078*a*; Ueber Zuckerkalk *R.* 2764*b*;

- Die Bestimmung des Zuckers in der Rübe *R.* 1396*a*; Neues Verfahren, genannt »Ausscheidung«, zur Gewinnung des Zuckers aus seinen Lösungen *R.* 1376*a*.
- Livache, A., Ueber die Einwirkung gewisser Metalle auf die Oele *R.* 569*a*.
- Liveing, G. D. u. Dewar, J., Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen *R.* 1671*a*.
- Loder, J. H., Rother Farbstoff *P.* 1399*a*; Fabrikation von Wein *P.* 1399*a*; Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen *P.* 2542*b*.
- 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 *R.* 1107*a*; Ueber einige eigenthümliche Verbindungen von Silber mit eiweißartigen Körpern 2707*a*.
- Löwe, J., Ueber die Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer *R.* 385*a*; Ueber das Kupferoxydhydrat *R.* 1394*a*; Ueber die Darstellung von arsenfreiem Wismuthmetall und das Atomgewicht des Wismuths *R.* 3061*b*; Ueber qualitative und quantitative Trennung des Wismuths vom Kupfer *R.* 3075*b*.
- Löwig, C. A., Darstellung von Aetzalkalien *P.* 813*a*.
- , s. a. Schmalz, B.
- Loges, G., Ueber die Bestimmung des Humus in Ackererden *R.* 435*a*.
- , s. a. Emmerling, A.
- Lohr, A., Bestimmung von Zink *R.* 2530*b*.
- Lohsse, Strontiumoxyd *P.* 447*a*.
- Loiseau, D., Einwirk. d. Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen *R.* 3064*b*.
- Lommel, E., Die Fluorescenz der Jodlösungen *R.* 1493*a*.
- Longi, A., Ueber die Löslichkeitscoefficienten einiger Silbersalze und eine systematische Methode zum Nachweis von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure, sowie von Chlor-, Brom- und Jodsäure, Ferro- u. Ferricyanwasserstoffsäure *R.* 1209*a*; Jodsilber-Ammoniak *R.* 1214*b*.
- Lortzing, C., Herstellung von Asphaltmastix unter Benutzung von Wollfettschlammkuchen *P.* 2780*b*.
- Losanitsch, S. M., Ueber die Einwirkung von Jod auf Mono- und Dinitrodiphenylthiocarbamid (meta) 49*a*; Ueb. die Bildung des Dibromdinitromethans und Villiers'sches Tetranitroäthylbromid 51*a*; Ueb. Dibromdinitromethan, als Antwort den HHrn. Kachler und Spitzer 2730*b*.
- Lossen, W., Ueber die Struktur der Hydroxylaminderivate 873*a*.
- Louis, E., Ueber einige aromatische Amine 105*a*.
- Louise, E., Ueb. einen neuen Kohlenwasserstoff *R.* 78*a*; Ueber das Benzoylmesitylen *R.* 966*a*.
- Lovin, J. M., Ueber einige Schwefelsubstitutionsprodukte der Propionsäure *R.* 789*a*.
- Low, H., Volumetrische Bestimmung des Arsens *R.* 2530*b*.
- Ludwig, E., Chemische Untersuchung des Danburit von Scopi in Graubünden *R.* 388*a*.
- Lundahl, K., Ueber β -Hexylacetessigester, β -Hexylmalonsäure und β -Hexylessigsäure *R.* 789*a*.
- Lunge, G., Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel u. Schwefelkies *R.* 386*a*; Einwirkung v. concentrirter Schwefelsäure auf Benzol und dessen Homologen *R.* 415*a*; Abscheidung des Phenols aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure *R.* 419*a*; Ueber die Ein-

- wirkung concentrirter Schwefelsäure auf Benzol *R.* 569*a*; Ueber die specifischen Gewichte der Lösungen von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak *R.* 777*a*; Ueber das Volumgewicht der concentrirten Schwefelsäure u. deren Selengehalt *R.* 1672*a*; Ueber die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation kaustischer Soda *R.* 2914*b*.
- Lunge, G., u. Naef, P., Ueb. Chlorkalk und demselben analoge Körper *R.* 840*a*; Ueber das Volumgewicht der höchst concentrirten Schwefelsäuren *R.* 953*a*.
- Lustgarten, S., Ueber den Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in thierischen Flüssigkeiten u. Organen *R.* 90*a*.
- Lwoff, J., s. a. Kelbe, W.
- Lyte, F. M., Reinigung von Rohspiritus *P.* 818*a*; Bleisuperoxyd *P.* 1118*a*; Behandlung antimonhaltiger Erze *P.* 1514*a*; Darstellung von Bleisuperoxyd *P.* 2326*b*.
- M.**
- Mabery, C. F., Ueber die Zersetzung der Chlortribrompropionsäure durch Alkalihydrate *R.* 2919*b*; Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Holzes bei niederer Temperatur *R.* 2919*b*.
- , u. Robinson, F. C., Ueber einige substituirte Acryl- u. Propionsäuren *R.* 2919*b*.
- , s. a. Hill, H. B.
- Macarthur, R., Zur Bestimmung des Zinks als Zinksulfid *R.* 1112*a*.
- Maccowan, P., Die Indication der Alkalinität bei Bestimmung d. Blausäure *R.* 2939*b*.
- Mackintosh, J. B., Volumetrische Manganbestimmung *R.* 2939*b*.
- Mactear, Sodafabrikation *P.* 580*a*.
- Mähly, J., s. a. Friedländer, P.
- Magnanini, O., s. a. Spica, G.
- Mailer, Campher *P.* 267*a*.
- Mainzer, K., Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffo dehyd.Säuren *R.* 2016*a*.
- Maissen, P., Chemische Untersuchung d. Meteorsteins v. Alfianello *R.* 2939*b*.
- , V., Ueber die Additionsprodukte einiger Terpene *R.* 1241*a*.
- Mallard u. Le Chatelier, Studien über die Verbrennung explosiver Gasgemische *R.* 216*a*, *R.* 1668*a*; Ueb. den Dimorphismus des Silberjodürs *R.* 2487*b*.
- Mallet, J. W., Bestimmung organischer Materie im Trinkwasser *R.* 1242*a*.
- Maly, R., u. Andreusch, R., Studien über Caffeïn u. Theobromin *R.* 2309*b*.
- u. Emich, F., Ueb. das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen *R.* 974*a*.
- Mandelin, K. F., Ueber Violaquercitrin, ein neues Glycosid *R.* 1685*a*; Ueb. Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide *R.* 1887*b*, *R.* 2323*b*.
- Manufacture de Javel, Fabrikation von Schwefelsäure *P.* 1118*a*.
- Maquenne, Zersetzung der Ameisensäure durch die dunkle Entladung *R.* 229*a*; Ueber neue Ammoniakhaltverbindungen *R.* 567*a*; Die Zersetzung d. Ameisensäure durch elektrische Ausströmung *R.* 1358*a*; Einwirkung des Kohlenoxyds auf Wasserdampf *R.* 1358*a*.
- , s. a. Dehérain.
- Marchese, E., Verfahren zur Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege *P.* 2326*b*.
- Marchetti, C., Ueber die Pikrate des α - und β -Naphtols *R.* 796*a*.
- Margary, L., Entfärbende Wirkung von Eisensalzen auf Indigo *R.* 2929*b*; Ueber ein Bromderivat d. β -Naphtolazobenzols *R.* 2929*b*.
- Margottet, s. a. Hautefeuille.
- Marignac, M. C., Berichtigung einiger Atomgewichte *R.* 3056*b*.

- Markownikow, W., Ueber die Entstehung tertiärer Alkohole nach der Methode von Butlerow *R.* 2284*b.*
- , u. Ogloblin, W., Untersuchung d. kaukasischen Erdöls *R.* 1873*b.*
- Marshall, J., Bestimmung des Molekulargewichts vom Hundehämoglobin durch Verdrängung des Kohlenoxyds seiner Kohlenoxydverbindung mittelst Stickoxyd *R.* 574*a.*
- Martini, A., u. Weber, A., Ueber Kieselsäureester der Phenole 1252*a.*
- Massalski, Stickstoffbestimmung in ammoniakalischen Düngern *R.* 2317*b.*
- Masson, O., Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Glycerin 1697*b.*
- Matthews, F. E., Einige Condensationsprodukte von Aldehyden mit Acetessigestern u. substituirten Acetessigestern *R.* 1372*a.*
- , s. a. Claisen, L.
- , s. a. Hodgkinson, W. R.
- Maumené, E., Ueber Chlorhydrat *R.* 1094*a.*; Ueber die Hydrate des Baryums *R.* 1859*b.*; Ueb. d. Schmelzbarkeit der Salze *R.* 2277*b.*
- Mauthner, J., Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins und Cystins *R.* 804*a.*
- May, L., Fabrikation v. Zucker *P.* 1247*a.*
- Mayer, A., Ueber die Nägeli'sche Theorie der Gährung ausserhalb der Hefezellen *R.* 257*a.*
- , J. N., s. a. Schulz, H.
- Mayrhofer, J., s. a. Donath, E.
- Mazzara, G., Ueber Propylmetakresol und seine Derivate *R.* 242*a.*; Ueber drei neue Phenole, das Isopropylmetakresol, Diisopropylmetakresol u. Dipropylmetakresol *R.* 792*a.*; Ueber eine neue Verbindung des Chinins mit Chloral *R.* 1880*b.*; Ueber die Einwirkung einiger aromatischer Aldehyde auf Chinin *R.* 2685*b.*
- Meens, L., u. Heinzelmann, B., Behandlung von Schlamme unter Hochdruck *P.* 3032*b.*
- Meincke, C., Titration des Mangans dch. übermangansaures Kali *R.* 3074*b.*
- Meiser, Verfahren und Ofen zum Brennen von Strontianit, Calcit, Dolomit, Magnesit und dergl. mittelst in Regeneratoren erhitzten Generatorgasen *P.* 2941*b.*
- Meissl, E., u. Böcker, F., Ueber die Bestandtheile der Bohnen von Soja hispida *R.* 1888*b.*
- Meldola, R., Ueber die Constitution einiger Bromderivate des Naphtalins *R.* 421*a.*; Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Dibromnaphtol auf Amine *R.* 571*a.*; Ueber einige neue, zur Rosanilgruppe gehörige Farbstoffe *R.* 964*a.*; Blaue Farbstoffe *P.* 1399*a.*
- Melikoff, P., Ueber die Derivate der isomeren Crotonsäuren 1268*a.*
- Melville, W. H., Krystallform der Tribromacrylsäure *R.* 80*a.*
- Mendelejew, D., Ein neuer Apparat z. Dampfdichte-Bestimmung *R.* 774*a.*; Anwendung einer neuen Fraktionierungsmethode zur Untersuchung des Erdöls von Baku *R.* 1225*a.*; Zur Benzolformel *R.* 1366*a.*
- Menke, A. E., s. a. Jackson, L.
- Mennel, E., Die Mekonsäure und einige Derivate derselben *R.* 401*a.*
- Menozzi, A., s. a. Körner, G.
- Menschutkin, N., Ueber die gegenseitige Verdrängung der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze 315*a.*; Ueb. die Wechselersetzungen der Basen in d. Neutralsalzen *R.* 568*a.*
- Merek, E. A., s. a. Claus, A.
- Mering, v., Ueber das Verhalten des Chloralhydrats und Butylchloralhydrats im Organismus *R.* 92*a.*
- Merling, G., Ueber Tropin *R.* 1238*a.*
- Merz, V., Umwandlung von Phenolen in Nitrile und Carbonsäuren 512*a.*
- , u. Weith, W., Ueber die erschöpfende Chlorirung einiger aromatischer Substanzen 2869*b.*; Ueber einige Bromverbindungen 2890*b.*

- Meschtschersky, J., Ueber die Zersetzung des Orthoklas unter dem Einflusse v. Humusstoffen *R.* 2283*b*.
- Meulen, H. G. L. van der, Direkte und indirekte Bestimmung der Zersetzungswärme des Ozons *R.* 1853*b*.
- Meyer, E. v., Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen *R.* 82*a*; Zur Kenntniss des Kyanmethins *R.* 790*a*.
- , E., Herstellung von Papierstoff und Strontiumoxyd als Nebenprodukt *P.* 2779*b*.
- , G., Ueber Aldehydammoniumbasen 207*a*; Ueber einige anomale Reaktionen 1439*a*; Ueber Aldehydammoniumbasen 1444*a*.
- , H., s. a. Jacobsen, O.
- , L., Ueber Luftbäder 1087*a*.
- , P. J., Ueber die Einwirkung von Dichloroessigsäure auf aromatisch substituirte Amine 924*a*. 2261*b*; Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen, sowie Ueberführ. der letzteren in substituirten Indigo *P.* 2942*b*;
- , R., Mikroskopische Untersuchung bedruckter Baumwollstoffe 455*a*; Untersuchungen über Hydroxylierung durch direkte Oxydation *R.* 2675*b*.
- , u. Kreis, H., Beobachtungen über Oxyazokörper 1329*a*.
- , V., Ueber die Isonitrosoverbindungen 167*a*; Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen 322*a*; Ueb. den Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer 1465*a*; Ueber das Toluol aus Steinkohlentheer 1624*a*; Zur Kenntniss der Thiophen- und Pyrrolgruppe 2968*b*; Vorlesungs- und Laboratoriums-Notizen 2198*b*.
- , u. Kreis, H., Untersuchungen über die Thiophengruppe 2172*b*;
- , u. Lecco, M. T., Darstellung des Phanylhydrazins 2976*b*.
- , u. Müller, A., Ueber die Constitution d. Nitrosomalonsäure 608*a*.
- Meyer, V., u. Nägeli, E., Ueb. das Oxocetenol 1622*a*.
- , u. Sandmeyer, T., Künstliche Bildung des Thiophens 2176*b*.
- , s. a. Treadwell, E. P.
- , s. a. Goldschmidt, H.
- , s. a. Wittenberg, M.
- Meyke, W., Ueber die Rothfärbung von Carbonsäure *R.* 2513*b*.
- Michael, A., Ueber die Einwirkung aromatischer Oxyssäuren auf Phenole *R.* 2298*b*; Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromäthylidenbromid *R.* 2499*b*; Bequeme Darstellung der Bromessigsäure *R.* 2502*b*; Neue Synthese des Allantoins und einige Vermuthungen über die Constitution der Harnsäure *R.* 2506*b*; Synthetische Untersuchungen in der Glycoacidgruppe (II) *R.* 2510*b*; Neue Synthese der Zimmtsäure *R.* 2516*b*;
- Ueber verschiedene Fälle von Atomumlagerungen im Molekül *R.* 2662*b*.
- , u. Comey, A. M., Ueber einige Eigenschaften der Phenylsulfonessigsäureäther *R.* 2300*b*.
- , u. Kopp, A., Ueber die Bildung von Croton- und β -Oxybuttersäurealdehyd aus Aethylaldehyd *R.* 2501*b*.
- Michaelis, A., Eine Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung *R.* 385*a*.
- Michaud, s. a. Poullain.
- Miller, A., Ueber Dioxybenzoesäuren und Jodsaliocylsäuren *R.* 81*a*.
- , A. K., s. a. Armstrong, H. E.
- , J., s. a. Hanuau, R.
- , N. H. J., s. a. Japp, F. R.
- , O., Ueber den Nachweis der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde 1991*b*.
- , W., Der Einfluss der Mikroorganismen auf die Caries der menschlichen Zähne *R.* 256*a*.
- , W. v., s. a. Doebner.
- Millot, Notiz über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphate nach Gladding *R.* 2580*b*.

- Mills, E. J., u. Takamine, J., Ueb. die Absorption verdünnter Reagentien durch Baumwolle, Seide und Wolle *R. 973 a.*
- Mitgau, s. a. Brasche.
- Mittler, E., u. Sommer, G., Lagermetall *P. 2589 b.*
- Mixter, W. G., Einige Reduktionen mit Zink und Ammoniak *R. 1497 a. R. 2927 b.*
- Möhlau, R., Synthese des Methylenblau *2728 b.*; Zur Kenntniss indophenolartiger Farbstoffe und der Indophenole *2843 b.*; Darstellung aromatischer Diazverbindgn. *P. 3080 b.*; Darstellung orangerother Farbstoffe und Umwandlung derselben in blaue schwefelhaltige Farbstoffe *P. 3081 b.*
- Mohr, O., Zellentheervorlage *P. 1120 a.*
- , G., Ueber die Benzylsulfonsäure *R. 2925 b.*
- Moissan, H., Ueber die bei der Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Blaufärbung *R. 2487 b.*
- Mollenda, A., Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten *R. 1391 a.*
- Moltschanowsky, N., Ueber Darstellung des Azobenzols nach der Methode von Klinger *R. 81 a.*
- Mond, L., Darstellung von Cyanverbindungen und Ammoniak *P. 979 a.*; Darstellung der Superoxyde von alkalischen Erden und von Wasserstoff *P. 980 a.*
- Morgan u. Kidd, Photographisches Papier *P. 451 a.*
- Moritz, J., Eine neue Kältemischung *R. 219 a.*; Zur Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen *R. 437 a.*; Ueb. d. Gehalt d. Weine an Phosphorsäure *R. 1114 a.*
- Morley, F., Ueber Oxypropyltoluidin und Oxypropyltrimethylammoniumhydrat *R. 82 a.*
- Morley, F., u. Saint, J., Ueber Thiozalsäureäther *R. 2672 b.*
- Mosso, A., s. a. Guareschi, J.
- Moussette, Beobachtungen über die Brotgährung *R. 2312 b.*
- Muck, F., Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, welche gelöste (oder auch suspendirte) organische Substanz und etwa auch Schwefelverbindungen enthalten *R. 1855 b.*; Gewinnung von Baryum- u. Strontiumverbindungen *P. 2324 b.*
- Mudie, F., s. a. Spence, P.
- Mühlhäuser, O., Herstellung von blauen Farbstoffen *P. 1391 b.*
- Müller, Ad., Zur Kenntniss der »Carboxytartronsäure« *2985 b.*; Ueb. einige Isonitrososäuren *1617 a.*
- , P. A., Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen und Dämpfen *R. 214 a.*
- , A., s. a. Meyer, V.
- Müller-Erbach, Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer organischer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit *758 a.*; Die Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen *R. 1358 a.*; Die aus der Dichtigkeit abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässr. Lösungen *R. 2913 b.*
- Müntz, A., Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten *R. 1513 a.*
- , u. Aubin, A., Bestimmung der Kohlensäure der Luft an den Beobachtungsstationen des Venuzdurchgangs *R. 1884 b.*; Ueber den Ursprung des auf der Erdoberfläche vorhandenen, verbundenen Stickstoffs *R. 2489 b.*
- Mulder, E., Ueber die Synthese optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen *R. 389 a.*; Eine Reaktion auf Verbindungen der normalen Cyanur-

- säure und des Körpers von Cloëz *R.* 390*a*; Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure *R.* 390*a*; Ueber eine thermochemische Methode in wässriger Lösung mit freiem Sauerstoff zu oxydiren *R.* 1492*a*; Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen und das Leitungsvermögen der Nerven *R.* 1884*b*; Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure *R.* 2763*b*.
- Mulder, E., u. Hamburger, H. J., Wirkung des Natriumäthylates auf symmetrisches dibrombernsteinsaures Natrium *R.* 401*a*; Halogenbestimmung in Kohlenstoffverbindungen *R.* 434*a*.
- , u. Meulen, H. G. L. van der, Ozon bei Gegenwart von Platinschwarz *R.* 386*a*.
- Munk, J., Ueber die Bildung von Fett und Fettsäuren im Thierkörper *R.* 2528*b*.
- Musil, E., Gelbgefasertes Papier *P.* 1519*a*.
- N.**
- Naef, P., s. a. Lunge, G.
- Nägeli, C., Ueber Gährung ausserhalb der Hefezellen *R.* 257*a*.
- , E., Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen 494*a*. 2981*b*.
- , s. a. Meyer, V.
- Nagel, A., Ueber Styroldisulfoeyanid *R.* 1237*a*.
- Nahsen, M., Verfahren zur Verarbeitung des Kainits *P.* 2777*b*.
- Napolitano, M., Ueber einige Derivate der Paratoluylglycolsäure *R.* 1233*a*.
- Nasini, R., Studien über das optische Drehungsvermögen organisch. Körper *R.* 1209*a*; Ueber die Atomrefraktion des Schwefels *R.* 2276*b*; Ueber das Drehungsvermögen der Photosantonsäure *R.* 2931*b*.
- , s. a. Bernheimer, O.
- Natterer, K., Ueber α -, γ -Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsprodukt des Monochloraldehyds *R.* 2501*b*.
- Naudin, L., Ueber Angelikaöl *R.* 799*a*; Untersuchungen über das ätherische Oel der Angelikawurzel *R.* 1382*a*; Ueber Angelikaöl (aus den Wurzeln von *angelica officinalis*) *R.* 1503*a*; Desinfektion der schlecht-schmeckenden Alkohole durch Elektrolyse der Rohsprite *R.* 2285*b*.
- , u. Bidet, A., Untersuchungen über die Elektrolyse des Chlornatriums *R.* 2278*b*.
- Nawratil, A., Ueber fossilen Kautschuk, genannt »Helenit« *R.* 2312*b*.
- Naylor, W. A. H., Weitere Bemerkungen über den Bitterstoff aus *Hymenodictyon excelsum* *R.* 2771*b*.
- , u. Braithwaite, J. O., Weitere Beobachtungen an Arsenik *R.* 223*a*.
- Neddermann, s. a. Buchholz.
- Neel, s. a. Jannettaz, E.
- Neeson, F., Ueber die spezifische Wärme des Wassers *R.* 773*a*.
- Nef, J. U., s. a. Kinnicut, L. P.
- Nemirovsky, J., Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol *R.* 3063*b*.
- Noncki, M., Eine neue Darstellungsweise des Glycocolls 2827*b*.
- , u. Sieber, N., unter Mitwirkung von Breziński: Ueber eine neue Methode, die physiologische Oxydation zu messen, und über den Einfluss der Gifte und Krankheiten auf dieselbe *R.* 2772*b*.
- Nessler, J., u. Barth, M., Ueber Untersuchung von Brauntweinen *R.* 441*a*; Beiträge zur Weinanalyse *R.* 1115*a*.
- Neumann, E., Verfahren zur Herstellung eines Cement-Leinölmirnisses *P.* 3081*b*.
- Newbury, S. B., Ueber die Darstellung und Reaktionen des Crotonaldehydes *R.* 2287*b*.

- Nicol, W. W. J., Die Natur der Lösung *R.* 564 *a*; Ueber die Volumänderung bei der Mischung von Salzlösungen *R.* 952 *a*; Neuer und verbesserter Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes *R.* 952 *a*; Neue Form eines Bades mit constanter Temperatur *R.* 1357 *a*; Zur Theorie d. Salzlösungen 2160 *b*; Das Molekularvolumen der Salzlösungen *R.* 2658 *b*.
- Nieden, P., zur, Ueber einen Fall von Lymphangiectosie mit Lymphorrhagie *R.* 253 *a*.
- Niederist, G., Ueber Trimethylenglycol u. Trimethylbasen *R.* 393 *a*; Ueber Reichenbach's Picamar *R.* 2304 *b*.
- Nies, F., u. Winkelmann, A., Zur Volumänderung der Metalle beim Schmelzen *R.* 772 *a*.
- Nietzki, R., Ueb. die Farbstoffe der Safranreihe 464 *a*; Ueber einige Derivate des Chinons 2092 *b*.
- Niewerth, H., Darstellung von Actzstrontian bezw. Strontianhydrat aus schwefelsaurem Strontian *P.* 3077 *b*.
- Nikolsky, W., und Saytzev, A., Untersuchung des aus dem Allyldimethylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ *R.* 1222 *a*.
- Nilson, L. F., Ueber die specifische Wärme und die Valenz des Thoriums 153 *a*; Ueber die Krystallform, die specifische Wärme und die Valenz des Thoriums *R.* 568 *a*.
- Nithack, Zur Kenntniss der Methylsulfonsäure *R.* 2291 *b*.
- Noack, F., Ueber eine neue Darstellung von Kohlenoxyd 75 *a*.
- , E., Ueber die Phenylester der phosphorigen Säure *R.* 1377 *a*.
- Nölting, E., u. Salis-Mayenfeld, E. von, Gelbe, orange und braune Farbstoffe *P.* 1245 *a*.
- Norton, C. H., s. a. Tscherniac.
- Noyes, W. A., Ueber die Oxydation der Nitrotoluole mit Ferridcyankalium 52 *a*; Ueb. die Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid *R.* 2296 *b*.
- O.**
- Odernheimer, E., Zur Kenntniss des Furfurols 2988 *b*.
- Oeconomides, S., s. a. Krüss, G.
- Oehler, K., Blaue schwefelhaltige Farbstoffe *P.* 2699 *b*.
- Ogata, M., Ueber die Verdauung nach der Ausschaltung des Magens *R.* 2528 *b*.
- Ogier, J., Ueber Pyroschwefelsäurechlorid *R.* 220 *a*; Ueber die Chlorsulfonsäure (chlorhydrate sulfurique) *R.* 947 *a*; Ueber das Pyrosulfurylchlorid *R.* 947 *a*.
- , s. a. Berthelot.
- Ogle, P. J., Schmiedbares Eisen. *P.* 1399 *a*.
- Oglobin, W., s. a. Markownikow, W.
- Oliveri, V., Ueb. die chemische Natur des Phlorols *R.* 1879 *b*; Versuch zur Synthese der Phloretinsäure aus Anisylmethylketon *R.* 1880 *b*.
- Olszewski, K., s. a. Wroblewski, S.
- Opl, C., Neuerungen in dem Verfahren z. Wiedergewinn. des Schwefels aus Sodarückständen *P.* 1889 *b*; Fabrikation von Chlorkalk *P.* 2536 *b*.
- Orlow, P., Ueber die Hydrogenisirung des Terpentinsöls und des Cymols *R.* 799 *a*.
- Orlowsky, A., Ueber die Ersetzung des Schwefelwasserstoffs beim allgemeinen Gange der qualitativen Analyse durch unterschwefligsaures Ammonium *R.* 807 *a*; Analyse der Mineralwasser von Slawinsk *R.* 978 *a*.
- O'Shea, L. T., Ein Beitrag zur Geschichte der Constitution des Bleichkalkes *R.* 2661 *b*.
- Ossipoff, J., Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin *R.* 3073 *b*.
- Ost, H., Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung

- in Pyridin *R.* 1878*a*; Pyridin im käuflichen Ammoniak *R.* 2681*b*.
- Ostwald, W., Vorläufige Mittheilung *R.* 77*a*; Studien zur chemischen Dynamik; I. Einwirkung der Säuren auf Acetamid *R.* 377*a*.
- Otto, J. G.; Beiträge zur Kenntniss der Blutfarbstoffe *R.* 2688*b*; Studien über Methämoglobin *R.* 2689*b*.
- , J. G., Beiträge zur Kenntniss der Umwandlung v. Eiweissstoffen dch. Pankreasferment *R.* 2936*b*.
- , R., Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen *R.* 2760*b*; Zur Werthschätzung der Lenz'schen Methode der Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs 2947*b*.
- Oudemans, A. C., Ueber die Gesetze, welche die durch Säuren beeinflusste Schwankung des Drehungsvermögens der Alkaloide beherrschen *R.* 383*a*; Ueb. das specifische Drehungsvermögen des Apocinchonins und Hydrochlorapocinchonins unter dem Einfluss der Säuren *R.* 384*a*; Ueber die Dichte und den Ausdehnungscoefficienten des Diäthylamins *R.* 390*a*; Ueber die Rhizopogonsäure *R.* 2768*b*; Beitrag zur Kenntniss der Chinovinsäure, des Chinovins u. des Chinovits *R.* 2770*b*.
- P.
- Paal, C., Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub 636*a*; Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther 2865*b*; s. a. Liebermann, C.
- Pagliani, E., u. Vicentini, J., Ueb. die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten *R.* 2760*b*.
- Palm, R., Ueber einige Reagentien auf Pflanzenalkaloide *R.* 1112*a*; Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Milchsäure *R.* 1113*a*; Anwendung von Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen *R.* 2771*b*;
- Ueber den chemischen Charakter des violetten Farbstoffes im Mutterkorn, sowie dessen Nachweis im Mehle *R.* 2776*b*.
- Papasogli, G., s. a. Bartoli, A.
- Parnell, E. A., Metalle aus Erzen *P.* 1398*a*.
- , E. W., Sodafabrikation *P.* 2941*b*.
- Pastrovich, P., Ueber Cörolignol, Reichenbach's oxydirendes Princip *R.* 1236*a*; Ueber Reichenbach's Pikamar *R.* 1236*a*.
- Paternò, E., Untersuchungen über die Lapachosäure *R.* 800*a*; Zur Geschichte der Sulfonsäuren des Cymols 1297*a*; Noch einige Bemerkungen zur Geschichte der Sulfosäuren des Cymols 2713*a*.
- Pawlewski, Br., Zur Dampfdichte-Bestimmung 1293*a*; Ueber die kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten 2633*b*.
- Pawlow, W., Ueber die Tetrinsäure 486*a*; Ueber die Tetrinsäure und deren Homologe *R.* 1870*b*.
- Pawolleck, B., Zur titrimetischen Bestimmung d. Chromoxydes 3008*b*.
- Payne, G., Glycerin *P.* 97*a*.
- Pebal, L., Notiz über mechanische Scheidung von Mineralien *R.* 87*a*.
- Pechmann, H. v., Synthese der Dihydronaphtoësäure 516*a*.
- , u. Duisberg, C., Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther 2119*b*.
- Pecirka, F., Ueber die Bestimmung von Jod im Harn nach Kersting *R.* 2315*b*.
- Pellizzari, G., s. a. Schiff, H.
- Pelopidas, Ueber die Anwendbarkeit der Grundzüge des periodischen Gesetzes der Elemente auf organische Verbindungen *R.* 1868*b*.
- Pendleton, J. H., Ueber Antimonpentajodid *R.* 2496*b*.
- Penfield, S. L., Ueber die Phenylhomoparaconsäure *R.* 409*a*.
- , s. a. Brush, G. J.

- Penzoldt, F., u. Fischer, E., Neue Reaktion der Aldehyde 657a.
- Pereira, E., Extraktion von Farbstoffen aus Farbhölzern P. 1693a.
- Perkin, A. G., Ueber einige Derivate v. Diphenylketonoxyd R. 1378a.
- , W. H., Ueber die Darstellung von Diphenylketonoxyd 339a; Diazo-derivate d. Nitrobenzylcyanids 340a; Einwirkung von Trimethylenbromid auf Nitracetessigäther 208a; Condensationsprodukte des Oenanthols 210a. 1029a; Polymerisation des Oenanthols 1033a; Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther u. Malonsäureäther 1787b; Ueber die Einwirkung v. Aethylenbromid auf Acetessigäther u. Benzoylessigäther 2136b.
- , s. a. Baeyer, A.
- Pesci, L., Ueber die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Hydroapatropin R. 248a.
- Petracek, J., Ueber die Aldoxime 823a.
- Petry, Sprengpapier P. 265a.
- Pettersson, O., Ueber das Wasser des sibirischen Meeres R. 2534b.
- Pfaff, F., Ueber Reduktion substituierter Phenole 611a; Ueb. ein neues Homologe des Resorcins 1135a.
- Pfeiffer, E., Zur quantitativen Analyse der Muttermilch, nebst einem Anhang über Kuhmilch R. 440a.
- Pfeuffer, Eisenpräparat P. 448a.
- Pflüger, E., Das Pneumonometer R. 247a.
- Pfordten, O. Freih. v. d., Zur Reduktion der Wolframverbindungen 508a.
- Philipp, J., Ueber unterphosphorsaures Silber 749a; Ueber basisches Beryllium-Kalium-Oxalat 752a.
- Phipson, T. S., Ueber den Farbstoff (Ruberin) und das Alkaloid (Agarythrin) im Agaricus ruber R. 244a.
- Piccini, A., Oxydation der Titansäure R. 1216a; Ueb. eine neue Reihe von Titanverbindungen R. 3060b.
- Pickering, S., Prüfung auf Baryum oder Schwefelsäure R. 260a; Das Molekulargewicht d. basischen Eisensulfates R. 1097a; Ueber die basischen Sulfate des Kupfers R. 1360a; Ein basisches Ammoniumkupfersulfat R. 2283b.
- Pielsticker, C. M., Destillation und Verseifung v. Fetten u. s. w. P. 1246a.
- Pieper, R., Ueber vier metamere Benzoyl-anisyl-äthylhydroxylamine R. 1233a.
- , C., Darstellung von Erdphosphaten und manganreichen Eisenoxiden aus Schlacken von der kalkbasischen Entphosphorung des Roheisens P. 2636b.
- Pierson, A., u. Haumann, K., Einwirkung von Aethyldichloramin auf aromatische Amine und auf Hydrazobenzol 1047a.
- Pinet, s. a. Coninek, O. de.
- Pinner, A., Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imide. Verhalten der Blausäure und des Aethylencyanids gegen Salzsäure und Alkohol 352a; Berichtigung 924a; Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imide 1643a; Ueber Derivate des Oximidoäthers und des Succinimidoäthers 1655a; Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf d. Amidine 1659a; Die Condensation des Acetons 1727b.
- Piutti, A., Ueber Phtalamidobenzoesäure 1319a.
- Plagemann, A., Ueber Chlornaph-tochinonnitrosoanilid und Oxynaph-tochinonanilid 895a.
- Plauchud, Ueber die Reduktion der Sulfate durch die schwefelführenden Algen und über die Bildung natürlicher Metallsulfide R. 222a.
- Playfair, L., u. Urquhart, D., Fabrikation von Ammoniak und Reinigung von Schieferölen P. 2537b.

- Plimpton, Ueber einige Halogenverbindungen des Acetylen *R.* 79*a.*
 —, u. Graves, Eine neue Methode der Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen *R.* 1111*a.*
 Plöchl, J., Ueber Phenylglycidsäure (Phenyloxacrylsäure) 2815*b.*
 —, und Blümlein, F., Beitrag zur Constitution des Benzoylcarbinols 1290*a.*
 Plösz, P., Ueber einige Chromogene des Harns und deren Derivate *R.* 2933*b.*
 Plugge, P. C., Ueber Andromedotoxin, das giftige Princip der Andromeda Japonica Thumb. *R.* 429*a.* *R.* 798*a.*; Ueber die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins in dem thierischen Organismus und über ein Oxydationsprodukt, erhalten aus Strychnin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat *R.* 2683*b.*
 Pöhl, A., Zur Lehre vom Pepton 1152*a.*; Zur Lehre von den Fäulnisalkaloiden 1975*b.*
 Poestges, Künstliche Steine *P.* 581*a.*
 Pötsch, W., Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat *R.* 1369*a.*
 Poleck, Th., Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn i. Schles. *R.* 811*a.*; Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas *R.* 1390*a.*
 —, u. Thümmel, K., Ueber einige neue Silberverbindungen 2435*b.*
 Polkinghorne, J., Sprengstoff *P.* 2941*b.*
 Pollacci, E., Nachweis freier Schwefelsäure im Wein u. Essig *R.* 2322*b.*
 Pomroy, C. T., Bestimmung v. Chlor, Schwefelsäure und Chrom in Gegenwart organischer Substanz *R.* 1512*a.*
 Pontius, Darstellung chromsaurer Salze *P.* 813*a.*
 Potilitzin, A., Zusammensetzung des das Erdöl begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers *R.* 1395*a.* *R.* 2320*b.*; Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen *R.* 3051*b.*
 Pott, R., Versuche über die Respiration des Hühnerembryo in einer Sauerstoffatmosphäre *R.* 2772*b.*
 Pouchet, A. G., Ueber eine in den Lungen und dem Speichel Schwindsüchtiger enthaltene zuckerartige Substanz *R.* 1504*a.* *R.* 1688*a.*
 Poullain u. Michaud, Anwendung von Zinkoxyd oder von Zinkstaub bei der Verseifung der Fette durch Wasser *P.* 2543*b.*
 Pratesi, L., Ueber Methylendiäthyläther *R.* 1870*b.*; Ueber Hexamethylenamin *R.* 2918*b.*
 Precht, H., s. a. Wittjen, B.
 Pressler, H., s. a. Schmidt, E.
 Prieb, B., Einwirkung von Benzaldehyd auf die Mononitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe 2591*b.*
 Priem, G., Salpetrige Dämpfe aus atmosphärischer Luft durch Elektrizität *P.* 96*a.*
 Pröpper, M., Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther 67*a.*
 Puchot, E., Untersuchungen über das Butylen u. dessen Derivate *R.* 2284*b.*
 Puliti, J., s. a. Schiff, R.
 Putochin, M., Ueber das propylirte Allyldimethylcarbinol *R.* 2285*b.*
- Q.**
- Quincke, G., Ueber die Aenderung des Volumens und des Brechungs-exponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck *R.* 1663*a.*
- R.**
- Raabe, F. W., Direkte Bestimmung der Verbindungswärme einiger Gase *R.* 215*a.*
 Radziszewski, B., Ueber die Synthese der Oxalinbasen 487*a.*; Zur

- Theorie der Phosphoreszenzerscheinungen 597*a*; Ueber einige neue Glyoxaline 747*a*.
- Rammelsberg, C., Ueb. das Sesquicarbonat des Kalis 273*a*; Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren und phosphorsauren Salze *R.* 1674*a*.
- Ramsay, W., »A long-Flame Bunsen Burner« *R.* 2278*b*; Prioritätsreklamation in Bezug auf eine Mittheilung des Hrn. Jamin über den kritischen Punkt verflüssigter Gase *R.* 2485*b*.
- , u. Young, S., Einfluss von Druck und Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper *R.* 2485*b*.
- Ransom, F., Ueber die Nachweisung des Strontiums *R.* 809*a*.
- , s. a. Wyndham.
- Raoult, F. M., Untersuchungen über Vertheilung der Säuren und der Basen in Lösungen durch die Methode des Gefrierenlassens des Lösungsmittels *R.* 951*a*; Ueb. den Gefrierpunkt saurer Lösungen *R.* 1669*a*; Ueber den Gefrierpunkt alkalischer Lösungen *R.* 3054*b*.
- Rasinsky, F., Ueber Biuret-dicyanamid *R.* 791*a*.
- Reese, L., s. a. Fischer, E.
- Reformatsky, S., Untersuchung des aus dem Allyldipropylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ *R.* 1223*a*.
- Regéczy, N. v., Beiträge zur Filtrationslehre *R.* 1506*a*.
- Reibenschuh, A. F., Ueber das Methylbiguanid und seine Verbindungen *R.* 2292*b*.
- Reid, Explosivstoffe *P.* 265*a*.
- , P., u. Eastwood, J., Farben zum Bedrucken von Textilstoffen *P.* 983*a*.
- Reidemeister, Desinfection von Wasser *P.* 818*a*.
- Reimer, C. L., s. a. Jacobsen.
- Reinhardt, H., und Staedel, W., Methylierung und Aethylierung des Anilins und Toluidins 29*a*.
- Reinitzer, F., s. a. Gintl, W.
- Reisenegger, H., Ueber die Verbindungen der Hydrazine mit den Ketonen 661*a*; Ueber die Hydrazinverbindungen des Phenols u. Anisols *R.* 3066*b*.
- Reissmann, A., Ueber Lichtempfindlichkeit des Kaliumpermanganates *R.* 2278*b*.
- Reithoffer, J., Sammetartiger vulkanisirter Kautschuk *P.* 1247*a*.
- Rémont, A., Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Butter *R.* 263*a*.
- Remsen, I., u. Comstock, W. J., Ueber die Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. XIV. Versuche mit Naphtalinderivaten *R.* 2296*b*.
- Remsen, J., u. Day, W. C., Oxydation d. β -Cymolsulfamids *R.* 2511*b*.
- , u. Keiser, E. H., Ueber das Verhalten von feuchtem Phosphor und Luft gegen Kohlenoxyd *R.* 1095*a*; Weisser Phosphor *R.* 1095*a*; Oxydation des *p*-Dipropylsulfamids *R.* 2512*b*.
- Renard, A., Ueber die Destillationsprodukte d. Colophoniums *R.* 232*a*; Ueber ein Isomeres des Laurols *R.* 2510*b*; Ueber die trockene Destillation d. Colophoniums *R.* 2525*b*.
- Renouf, E., Ueber einige Derivate des Triphenylmethans 1801*a*.
- Reuter, A., Zur Einwirkung von Chlorzink auf Campher 624*a*.
- Reychler, A., Silbernitrat und Ammoniak 990*a*. 2420*b*. 2425*b*.
- Reynolds, J. E., Vergleichener Einfluss von zwei metameren Körpern auf das Wachsthum von *Nicotiana longiflora* *R.* 244*a*; Bemerkungen zum Atomgewicht des Berylliums *R.* 2494*b*.
- Rhoussopoulos, O., Einwirkung von Chinolin auf Chloroform und Jodoform 202*a*; Aethylendichinöl; und Methylendichinölsalze 879*a*; Einwirkung v. Chloral auf Chinolin 881*a*;

- Ueber Methylendichinolechlorhydrat 2004*b*.
- Riban, J., Ueber eine Methode der Umwandlung von tertiärem Calciumphosphat in gechlorte Phosphorverbindungen *R. 77a*.
- Ricciardi, L., Ueber die chemische Zusammensetzung der Lava vom Ausbruch des Aetna im Jahre 1669 *R. 811a*; Ueber die Verbreitung des Vanadiums im Mineral- u. Pflanzenreich *R. 1886b*.
- Richard, s. a. Carnot, A.
- Richet, C., s. a. Etard.
- Richmond, W. T., Ein Temperatur-Regulator *R. 2913b*.
- Richter, A. K., Zur Kenntniss der Thymolderivate *R. 2301b*.
- , R., Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen *R. 3058b*; Ueber Carbodiphenyloxyd und Oxydiphenylketon und deren Derivate *R. 3069b*.
- , V. v., Ueber Cinnolinderivate *677a*.
- Rickman, J. P. u. Thompson, J. B., Fabrikation v. Ammoniak *P. 1890b*.
- Riedel, C., Zur Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins *1609a*.
- Riemann, P., s. a. Claus, A.
- Riemerschmid, C., Ueber das β -Oxychinolin *721a*.
- Riemerschmid, C., s. a. Fischer, O.
- Riemsdijk, A. D. van, Sammlung der in der Staats-Münze ausgeführten Arbeiten *R. 387a*.
- Ripley, R. S., Reduktion und Reinigung von Metallen *P. 1119a*.
- Ritthausen, H., Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen *R. 428a*; Ueb. d. Verhalten des Legumins zu Salzlösungen *R. 429a*; Ueb. die Eiweisskörper d. Pflanzkerne u. d. Pressrückstände v. Sesamsamen *R. 431a*.
- Rizza, B., Ueber den Campher aus *Ledum palustre* *R. 2311b*.
- Robinet, G., Untersuchungen über das Mesitylen *R. 965a*.
- u. Colson, Untersuchungen über das Mesitylen *R. 2297b*.
- Robinson, F. C., s. a. Mabery, C. F.
- Rocholl, H., Bestimmung des Schwefels im Roheisen *R. 261a*.
- Rocour, Verarbeitung phosphorhaltiger Schlacken *P. 814a*.
- Rodatz, P., Ueber die Struktur einiger Azobenzoldisulfosäuren *R. 237a*; Ueber einige gebromte Azobenzoldisulfosäuren *R. 237a*.
- Rodon, O. v., Conservirung von Milch unter Anwendung von Oel u. s. w. *P. 2943b*.
- Roeder, F., s. a. Fittig, R.
- Röhmann, F., Beobachtungen an Hunden mit Gallenfistel *R. 257a*.
- Römer, H., Ueber I, IV. Diorthonitroanthrachinon, I, IV. Diorthoamidoanthrachinon und über eine neue Darstellungsweise des Anthrarufins *363a*; Reduktionen in der Anthracenreihe *1631a*.
- , s. a. Schmidt, E.
- u. Link, W., Ueber Nitro-, Amido- und Oxymethylantrachinon *695a*; Ueber Amidomethylantranol *703a*.
- , P., Neuerungen in der Herstellung des sauren chromsauren Kaliums *P. 2778b*.
- Rösing, B., Direkte Kupfer- und Silbergewinnung aus den Erzen auf galvanischem Wege *R. 1360a*.
- Romanis, R., Analysen von Tabakasche *R. 263a*.
- Romburgh, P. van, Ueber die Umwandlung organischer Chloride in Jodide vermittelt Jodcalcium *R. 392a*; Ueber die Isomeren des Monochlorallyljodids *R. 392a*; Ueb. die Formine des Glycerins *R. 393a*; Die Wirkung des Benzoësäureanhydrides auf Epichlorhydrin *R. 394a*; Einwirkung von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin *R. 395a*; Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Mono-

- chloraceton und auf Benzoesäure-Bronztraubenäther *R.* 419*a*; Ueber Nitroprodukte der Mono- und Dialkylaniline *R.* 1876*a*; Ueber ein Dinitediäthylanilin und über die Bereitung von Diäthylamin *R.* 1496*a*; Ueb. einige Nitroprodukte d. Mono- und Dialkylaniline *R.* 2673*b*.
- Rooseboom, H. B., Ueber die Dissoziationsspannung d. festen Schwefligsäurehydrates *R.* 1857*b*.
- Roques, A., s. a. Claus, A.
- Rosenbaum, D., s. a. Korvin-Sakowicz, T. von.
- Rosenfeld, M., Vorlesungsversuche 2750*a*; Demonstration der Gewichtszunahme der Körper bei ihrer Oxydation 2753*a*.
- Roser, W., Ueb. Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure *R.* 2762*b*.
- Ross, W. A., »Pyrological Notes« *R.* 261*a*. *R.* 1393*a*.
- Rosser, J., s. a. Heidler, J.
- Rother, R., Ferrocitrat und seine Doppelsalze *R.* 783*a*; Jodcalcium *R.* 2280*b*.
- Rousseau, G., Ueber ein neues Glycol der aromatischen Reihe *R.* 966*a*. *R.* 2280*b*.
- Roux, L., s. a. Vincent, C.
- Rubner, M., Ueber den Werth der Weizenkleie für die Ernährung des Menschen *R.* 1882*b*.
- Rütgers, J., Vertilgung der Reblaus *P.* 2698*b*.
- Rumpff, C., Farbstoffe *P.* 1121*a*.
- Runyon, Bemerkung zu der von Wenzell empfohlenen Darstellung der Phosphorsäure *R.* 2492*b*.
- Russo, M., s. a. Weidel, H.
- S.**
- Sabanejeff, A., Ueber Siedepunkte der Aethan- und Aethylen-Haloidverbindungen *R.* 1219*a*; Ueb. Acetylderivate *R.* 1220*a*.
- u. Dworkowitsch, P., Ueb. Tribromäthylen *R.* 1218*a*.
- Sadtler, B. jun., Mineralion von Fr. Island, Pennsylvanien *R.* 811*a*.
- Saget, G., Theoretische Untersuchungen über das Färben mit Alizarinroth *R.* 2929*b*.
- Saint, J., s. a. Morley, F.
- Saint-Martin, L. G. de, Eine specielle Form von Gasometern *R.* 1491*a*.
- Salis-Mayenfeld, E. von, s. a. Nölting, E.
- Salkowski, E., Weitere Beiträge zur Kenntniss der Harnstoffbildung. Das Verhalten der Amidobenzoësäure im Thierkörper *R.* 574*a*; Kleinere Mittheilungen *R.* 575*a*; Erklärung *R.* 577*a*.
- u. H., Ueber das Verhalten der aus dem Eiweiss durch Fäulniss entstehenden aromatischen Säuren im Thierkörper *R.* 576*a*; Ueb. basische Fäulnissprodukte 1191*a*; Zur Abwehr gegen Hrn. L. Brieger 1798*b*; Ueber die Entstehung der Homologen der Benzoesäure bei der Fäulniss *R.* 2313*b*.
- Salomon, F., Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren *R.* 2509*b*.
- , G., Beiträge zur Chemie des Harns *R.* 94*a*; Ueber das Paraxanthin, einen neuen Bestandtheil des normalen menschlichen Harns 195*a*.
- Salzer, Th., Ueber den Krystallwassergehalt der bernsteinsäuren Kaliumsalze 3025*b*.
- Sanlaville u. Laligant, Sprengstoff *P.* 265*a*.
- Sardo, S., Synthese der Phenylmelilotsäure *R.* 1880*b*.
- Sarrau, E., Der kritische Punkt des Sauerstoffs *R.* 2485*b*.
- Saytzeff, A., s. a. Nikolsky.
- Schalfejew, M., Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen u. festen Körpern *R.* 1853*b*.
- Schall, O., Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium 1897*b*; Dijodphenol

- aus Jod und Phenolnatrium 1902*b*;
Ueber eine Beziehung zwischen Molekulargewicht u. Verdampfungsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten 3011*b*.
- Schatz, F., Ueber das Oelen und die damit zusammenhängenden Operationen in der Türkischroth-Färberei R. 431*a*.
- Scheffer, J. D. R., Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen 1903*b*.
- Scheibe, E., Zur Reingewinnung des Morphiums bei gerichtlichen Untersuchungen R. 797*a*.
- Scheibler, C., Monostrontianzucker P. 984*a*; Die Löslichkeit des Strontiumsaccharates in Wasser R. 1683*a*; Beitrag zur Kenntniss der Bildung des Saccharins aus den Glycosen 2434*b*; Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Glucosen und die Saccharine 3010*b*; Vorbereitung d. Schlacken vom Thomaschen Entphosphorungsverfahren behufs Zerlegung derselben in Erdphosphate und manganreiche Eisenoxyde P. 3078*b*.
- , s. a. Liebermann, C.
- Scheid, B., Beiträge zur Kenntniss des Benzochinons R. 1684*a*.
- Scheshukoff, M., Ueber die Einwirkung von Chlor auf Isobutylene R. 1869*b*.
- Scheurer-Kestner, A., Ueber das Auftreten von salpetriger Säure bei d. Verdunstung d. Wassers R. 1213*a*.
- Schiaparelli, C., Ueber Saponin aus *Saponaria officinalis* R. 2930*b*.
- , u. Abelli, M., Ueber Nitroderivate des Resorcins 872*a*.
- Schiff, H., Untersuchungen über einige Glucoside R. 800*a*; Zur Kenntniss des Metaamidobenzamids R. 1232*a*; Ein aldehydisches Oxydationsprodukt der Terebene 2010*b*; Ueber das Molekularvolumen flüssiger Körper R. 2276*b*.
- Schiff, H., u. Pellizzari, G., Ueber Methylarbutin, Benzylarbutin und Benzylidioxybenzole R. 3072*b*.
- , R., Ueber die Molekularvolumina flüssiger Substanzen R. 2656*b*. 2759*b*.
- , u. Puliti, J., Ueber Chlorcampher und Nitrochlorcampher 887*a*; Einführung von Kohlenwasserstoffen in die Pyridingruppe 1607*a*.
- Schiffner, J., Ueber die toxische Substanz im Harn R. 578*a*; Weitere Beiträge zum Verhalten des Sarkosins im thierischen Organismus R. 2314*b*.
- Schillinger, A., u. Wleügel, S., Ueber Anthroxanaldehyd u. Anthroxansäure 2222*b*.
- Schipiloff, C., Ueb. d. Entstehungsweise der Muskelstarre R. 91*a*.
- Schlagdenhauffen, s. a. Heckel.
- Schlogolmilch, Barometer P. 1401*a*.
- Schleicher, s. a. Lembach.
- Schlössing, Th., Ammoniaksoda P. 1244*a*.
- Schmalz, B., u. Löwig, C. A., Darstellung von eisenfreiem Glaubersalz P. 2324*b*.
- Schmidt, Benzaldehyd P. 448*a*.
- , E., Ueber das Vorkommen von Caffein im Cacao R. 1383*a*; Ueber Einwirkg. von Salzsäure auf Xanthin R. 1384*a*; Ueber das Coffeinmethylhydroxyd 2587*a*; Ueber das Berberin 2589*b*; Ueber Nonylsäuren verschiedenen Ursprungs 2590*b*; Ueber das Coffein R. 2682*b*; Ueber natürliches und künstliches Coffein R. 2683*b*.
- , u. Pressler, H., Zur Kenntniss des Theobromins R. 1383*a*.
- , u. Römer, H., Vorkommen kohlenstoffreicher freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten R. 1099*a*.
- , M. von, s. a. Benedikt, R.
- Schmidt-Mülheim, Ueber stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch R. 1108*a*; Ueber das Vorkommen von Cholesterin in der Kuhmilch

- R.* 1108*a*; Beiträge zur Kenntniss der Milchsecretion *R.* 1507*a*; Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch *R.* 2692*b*.
- Schmidtman, H., Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyd *R.* 1692*a*.
- Schmiedeberg, O., Beiträge zur Kenntniss der pharmakologischen Gruppe des Digitalins *R.* 253*a*.
- Schmitt, C., Zur Schaumwein-Analyse *R.* 1114*a*.
- Schmöger, M., Einige Bemerkungen zu den von Schmidt-Mülheim veröffentlichten Arbeiten *R.* 2692*b*.
- Schneider, C. H., Apparat zur Gewinnung von Ammoniak *P.* 1245*a*.
- , E., s. a. Claus, A.
- Schnitzer, F., Haltbarmachung von Kaffeemehl durch Zusatz v. Zuckerkalk *P.* 2943*b*.
- Schöffel, R., u. Donath, Ed., Neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Mangans, insbesondere in Eisen und Stahl *R.* 1690*a*.
- Schönfeldt, P., s. a. Beckurts, H.
- Schoop, Thermometer *P.* 267*a*.
- Schoor, J., Ueber die Bildung der Blausäure *R.* 2669*b*.
- Schorlemmer, C., u. Dale, T. A., Ueb. die normalen Paraffine *R.* 1217*a*.
- , s. a. Dale, R. S.
- Schott, E. A., Rübensaft u. Melasse vermittelt Wasserglaslösung *P.* 2600*b*.
- Schotten, C., Ueber die flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus *R.* 1509*a*; Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn *R.* 2932*b*; Ueber die Oxydation des Piperidins 643*a*.
- Schottländer, P., Beiträge zur Kenntniss der Goldverbindungen *R.* 1362*a*.
- Schramm, C., Zur Kenntniss der Isonitrosoketone 177*a*; Ueber die Acetoximsäuren 180*a*; Ueber organische Hydroxylamin-derivate 2183*b*;
- Schramm, J., Ueb. die Einwirkung v. Natrium auf das Methyläthylketon 1581*a*; Ueber das Propion und Propionpinakon 1583*a*; Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette *R.* 2295*b*; Ueb. die Stellung des Thalliums in der chemischen Systematik und dessen Vorkommen in Sylvit und Carnallit von Kalusz *R.* 2662*b*.
- Schröder, J., s. a. Barth, L.
- Schröder, H., Ueber die mehrfache Gleichheit der Siedepunkte von Ketonen entsprechenden Estern und Chloranhydriden 1312*a*.
- , M., Ueb. d. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate in Gegenwart v. Salzen, deren Säuren verschiedenen Reihen angehören *R.* 2761*b*.
- Schröter, R., Ueb. Ichthyol *R.* 1105*a*.
- Schuberg, F., Beiträge zur Kenntniss der Entstehung des inneren Baues u. der chemischen Zusammensetzung von Kothsteinen *R.* 251*a*.
- Schucht, Zur Elektrolyse *R.* 3057*b*.
- Schüchtermann u. Kocke, Ammoniaksoda-Verfahren *P.* 813*a*.
- Schüler, K., Trocknes galvanisches Element *P.* 1519*a*.
- Schütt, F., Ueber Reduktion von Monobrom-*o*-nitrophenol 2069*b*.
- Schulhof, J., Wetterbeständig. Sprengstoff *P.* 2941*b*.
- Schuller, A., Destillation im Vacuum *R.* 771*a*.
- Schulten, A. de, Ueber phosphorsaure Doppelsalze des Baryums mit Kalium und Natrium *R.* 954*a*.
- Schultz, G., Ueber die Darstellung des Chinaldins im Grossen 2600*b*.
- , s. a. Erdmann, E.
- Schultze, B., Bestimmung d. Schwefelsäure bei Anwesenheit grosser Mengen von Chloralkalien *R.* 260*a*.
- Schulz, H., Ueber Oxythymochinon aus der Dimethylaminverbindung des Thymochinons 898*a*.

- Schulz, H., u. Mayer, J. N., Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Oxalbasen auf d. Thierkörper *R. 255a.*
- Schulze, E., Zur Chemie des Asparagins *R. 1872b*; Berichtigung *R. 2506b*; Ueber den Nachweis von Asparagin u. Glutamin in Pflanzensäften u. Pflanzenextrakten *R. 2776b.*
- , u. Barbieri, J., Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von *Lupinus luteus* *R. 1496a*; Ueber Bildung von Phenylamidopropionsäure beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Salzsäure u. Zinnchlorür *1711b.*
- , u. Bosshard, E., Ueber das Glutamin *312a.*
- , H., Antimontrisulfid in wässriger Lösung *R. 1361a*; Die »niederen Sulfide« des Phosphors *2066b.*
- , J., Ueber die Darstellung von Acetamid und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe *R. 2290b.*
- , L., Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl *R. 3064b.*
- Schwarz, H., Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer *R. 81a*; Ueber eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtbestimmg. *1051a.* Ueber das sog. Pyrocresol. Richtigstellung der Formeln *2141b.*
- Seichilone, S., Die Allyloxybenzoesäuren *R. 796a.*
- , u. Denaro, A., Ueber das Mannitin, ein neues aus dem Mannit gewonnenes Alkaloid *R. 426a*; Destillation des Strychnius über Zinkstaub *R. 427a.*
- Scott, A., Phosphatdünger *P. 266a*; Manganlegirungen *P. 265a.*
- , s. a. Dewar, J.
- Sébillot, A., Behandlung von Erzen *P. 1119a.*
- Seifort, R., Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid *R. 3067b.*
- Seltzer, Nitrosoalphanaphtholdisulfosäure *P. 265a.*
- Senderens, s. a. Filhol, E.
- Senff, P., Ueber Metabenzyltoluol, Metatolylphenylketon, Metabenzylbenzoesäure und deren Reduktionsprodukte *R. 2765b.*
- Senier, A., Einwirkung von Ammoniaklösung auf Chlor- u. Bromsilber *R. 2281b*; Silbernitrat u. Ammoniak als Reagens auf Bromide in Gegenwart von Chloriden *R. 2281b.*
- Sestini, F., Einwirkung der Halogene auf die Sacchulminkörper *R. 244a.*
- Soyboth, J. L., Raffiniren von Metallen *P. 1119a.*
- Seyda, A., Ueber Sulfosäuren des Hydrochinons *687a.*
- Shaw, S., Ueber die Darstellung der Pentathionate *R. 2488b.*
- Shenstone, W. A., Ein modificirter Liebig'scher Kühler *R. 952a.*
- , s. a. Tilden, W. A.
- Shepherd, H. B., Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Gemengen, welche stickstoffhaltige organische Substanz, Ammoniaksalze und Nitrate enthalten *R. 809a.*
- Shimose, M., s. a. Diwers, E.
- Short, F. W., s. a. Wyndham.
- Sidersky, D., Zur Trennung von Strontian und Kalk *R. 261a.*
- Sieber, N., s. a. Nencki, M.
- Siewert, M., Ueber den Oxalsäuregehalt der Kartoffeln *R. 435a.*
- Silber, s. a. Ciamician.
- Silberstein, H., Ueb. Diazoderivate d. symmetrischen Tribromanilins *R. 794a.*
- Sjögren, A., Analyse eines neuen Bleiminerals *R. 3075b.*
- Skraup, Z. d. H., Zur Constitution des Chinins und Chinidins *R. 2684b.*
- , u. Cobenzl, A., Ueber α - und β -Naphtochinolin *R. 2306b.*
- , u. Vortmann, G., Ueber Derivate des Dipyridyls *R. 2519b.*

- Sloan, B. E., Ueber Arsenpentajodid *R. 223a*; Ueber die Löslichkeit des Jods in Arsentrichlorid *R. 224a*.
- Slotte, K. F., Ueber die innere Reibung einiger Lösungen und die Reibungsconstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen *R. 3046b*.
- Smith, E. F., Borsäurebestimmung *R. 88a*.
- , s. a. Thomas, N. W.
- , L., Trennung der Thorerde von den Erden d. Ceriumgruppe *R. 1885b*; Quantitative Bestimmung des Didymoxydes *R. 1886b*; Verfahren zur Analyse des Samarskit und der übrigen Niobate von Erden mittels Fluorwasserstoffsäure, Auflösung des Columbites und Tantalites durch Fluorwasserstoff *R. 1886b*.
- , W., Ueber das Vorkommen von Protocatechusäure im Harn *R. 578a*; Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn S. Shaw über Pentathionsäure *R. 2488b*.
- , u. Davis, G. W., Krystallinische Verbindungen von Naphtalin und Benzol m. Antimontrichlorid *R. 243a*; Ein neuer Beweis, dass das Chinolin zu den aromatischen Substanzen gehört *R. 243a*.
- , s. a. Claparède, A.
- Smithells, A., Ueber einige Fluorverbindungen des Urans *R. 955a*.
- Sobieczky, J., Hahn f. Standflaschen mit destillirtem Wasser, Aspiratoren u. s. w. *R. 1357a*.
- Société anonyme de Certaldo, Härten von Gyps *P. 1120a*.
- Société anonyme Lorraine industrielle, Darstellung von Aetzkali, Aetznatron, kohlen saurem Kali und kohlen saurem Natron aus den entsprechenden Chlorkalium *P. 2535b*.
- Söllscher, C., s. a. Weber, A.
- Salomon, A. G., Behandlung gegohrener Getränke *P. 2943b*.
- Solvay, E., Neuerungen in der Soda- und Kalifabrikation *P. 2323b*.
- Sommer, G., s. a. Mittler, E.
- Sondén, K., Vorschlag zu einer Methode, um Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. in gewissen Verbindungen zu bestimmen *R. 259a*.
- Sorniani, Ueb. eine neue Verfälschung von Kaffee *R. 431a*.
- Spalteholz, W., Ueber Farbstoffe aus dem Steinkohlentheerchinolin *1847b*.
- Sponce, Verarbeitung von Gaswasser *P. 816a*.
- , J. B., u. Watt, A., Darstellung v. Aetznatron und Chlor *P. 979a*.
- , P., u. Spence, F. M., Fabrikation von Alaun *P. 2537b*.
- Spica, G., Ueb. eine neue aus Psoroma crassum extrahirte Säure *R. 427a*.
- , s. a. Canzoneri, F.
- , u. Magnanimi, O., Ueber ein Oxybromtoluchinon *R. 1879b*.
- , P., Ueber Cymol aus Campher und über eine zweite Sulfosäure des Paracymols *R. 791a*; Ueber ein Metacymol und ein neues isomeres Thymol *R. 792a*.
- Spindler, P., Der Nitrirungsprocess der Benzolderivate *1252a*.
- Spitzer, F. V., s. a. Kachler, J.
- Spring, W., Bildung von Arsoniden dch. Druck *324a*; Bildung v. Sulfiden durch Druck; Betrachtungen über d. chemische Natur des rothen Phosphors und des amorphen Kohlenstoffs *999a*; Ueber Kupfersulfid im Colloidzustande *1142a*; Zur Kenntniss des Duplosulfacetons (duplothiacétone) *R. 1368a*; Ueber die vollkommene Elasticität der chemisch bestimmbaren festen Körper. Eine neue Verwandtschaft der festen zu den flüssigen u. gasförmigen Körpern *2723a*; Bemerkungen üb. die Arbeit der Herren Jannettaz, Noel und Clermont über die Krystallisation der Körper unter hohem Druck *2833b*.

- Spring, W., u. Winssinger, C., Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen u. organische Oxysulfide *R.* 326*a.*
- Springer, A., Reduktion von Nitraten durch Fermente *R.* 1228*a.*
- Stadelmann, E., Weitere Beiträge zur Lehre vom Icterus *R.* 253*a.*; Die Arsenwasserstoffvergiftung. Ein weiterer Beitrag zur Lehre vom Icterus *R.* 255*a.*
- Staedel, W., Bromacetophenon- und Acetophenonabkömml. 22*a.*; Brom- und Jodhydrate aromatischer Basen 23*a.*; Alkylirtes Anilin. *P.* 816*a.*; Substitutionsprodukte der Phenoläther *R.* 1231*a.*; Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe *R.* 2302*b.*
- , s. a. Baur, H., vom.
- , s. a. Reinhardt, H.
- Stanford, E. C. C., Algin, ein neuer Körper aus einigen häufiger vorkommenden Arten von Meeresalgen *R.* 1686*a.*
- Stanley, Kohlenbrenner für elektrische Glühlampen *P.* 451*a.*
- Stapleton, J., Ueb. die Darstellung von alkalischer Permanganatlösung zum Gebrauch bei der Wasseranalyse *R.* 259*a.*
- Stead, J. E., Neue Methode zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen und eine neue Form eines Chromometers *R.* 2313*b.*
- Steffens, H., Gewinnung des Ammoniaks aus dem Alkohol der Melasse-Ertzuckerungs-Fabriken durch Ausfällen mit Schwefelsäure *P.* 2701*b.*; Gewinnung des Ammoniaks aus dem Alkohol der Melasse-Ertzuckerungs-fabriken *P.* 2779*b.*
- Stein, G., Ueber eisenfreies Rhodan-aluminium *R.* 2669*b.*
- , S., Herstellung poröser Thonwaaren aus Thon, dem Naphtalin beigemischt ist *P.* 2537*b.*
- Steiner, A., Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin 1484*a.* 2419*b.*
- Stelling, A., Eine Modifikation der Phosphorsäurebestimm. in Knochenkohle *R.* 1112*a.*; Bestimmung der Phosphorsäure in präcipitirtem phosphorsaurem Kalk, sogenanntem Leimkalk *R.* 1392*a.*
- Stengel, F., Ueber einige Salze von drei Dialkylbenzoëdichwefelsäuren *R.* 2303*b.*
- Stenstone, W. A., Ueber Brucin *R.* 797*a.*
- Sternberg, A., s. a. Claus, A.
- Studemann, H., Ueber das *m*-Nitrophenylsenföhl 548*a.* 2331*b.*; Ueb. *o*-Nitro-*p*-Tolylsenföhl 2336*b.*
- Stevenson, G. W., u. E. H., Retorte für Leuchtgasfabrikation *P.* 1692*a.*
- Stöckmann, C., Darstellung von basischen Ziegeln aus Strontianit *P.* 2694*b.*
- Störmer, F., Wiedergewinnung von Natron bei der Cellulose-Fabrikation *P.* 1400*a.*
- Storch, L., Ueber die Fällbarkeit des Eisens durch Schwefelwasserstoff 2014*b.*; Löslichkeit der Metalle der IV. und V. Gruppe bei Gegenwart von jenen der VI. Gruppe in Schwefelalkalien 2015*b.*
- Strasburger, J., Ueber einige Abkömmlinge des Phenanthrenchinons 2346*b.*
- Streatfield, F. W., s. a. Japp, F. R.
- Struve, H., Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich *R.* 1505*a.*; Studien über Milch *R.* 1505*a.*
- Stuart, C., Ueber die Condensationsprodukte von Benzaldehyd mit Malonsäure u. Isobernsteinsäure *R.* 2676*b.*
- Stuckenberg, K., Neuerungen an dem unter No. 15385 patentirten

- Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melassen und Syrupen *P. 3077b.*
- Süssenguth, H., Ueber Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylsäure *R. 241a.*
- Suida, W., s. a. Liechti, L.
- Suillot u. David, Verfahren, Webstoffe unverbrennlich zu machen *P. 582a.*
- Sweetland, Condensirte Milch *P. 583a.*
- T.**
- Tacchini, Ueber Flugstaub und die chemische Analyse d. Saharasandes *R. 2320b.*
- Takamine, J., s. a. Mills, E. J.
- Tappiner, H., Ueber Cellulosegärungen *1734b;* Ueber die Sumpfgasgärung im Schlamm der Teiche, Sümpfe und Kloaken *1740b.*
- Taquet, Ch., Ueber selenigsaures Chromoxyd *R. 954a.*
- Tarchanoff, J., Ueb. die Verschiedenheiten des Eiereiweisses bei befiedert geborenen (Nestflüchter) und bei nackt geborenen (Nesthockor) Vögeln. Ueber die Verhältnisse zwischen dem Dotter u. dem Eiereiweiss *R. 2773b.*
- Tatarinoff, P., Ueb. Gelatinepepton *R. 2689b.*
- Tauchert, H., Darstellung v. Pyrogallussäure *P. 2327b.*
- Taylor, J., Darstellung von Schwefelwasserstoff mittelst Leuchtgas *R. 1094a.*
- Teltscher, W., Herstell. von sogen. Champagnerbier *P. 3082b.*
- Tenthorn, G., s. a. Kunde, M.
- Terreil, A., Zusammensetzung des Mineralwassers v. Montroud (Loire) *R. 1691a.*
- Thal, R., Erneute Untersuchungen über die Zusammensetzung u. Spaltungsprodukte des Ericolins u. über seine Verbreitung in der Familie der Ericaceen nebst einem Anhang über die Leditannsäure, die Callutannsäure u. d. Pinipikrin *R. 1502a.*
- Thalén, R., Ueb. die Funkenspektren des Didyms und des Samariums *R. 2760b.*
- , Th., Spectraluntersuchungen über das Skandium, Ytterbium, Erbium und Thulium *R. 776a.*
- Thenn, E. G., Verfahren zur Herstellung wetterfester Maueranstrichfarben *P. 3081b.*
- , F., s. a. Keim, A.
- Thidlior, M., Ueber die Reinigung von Stahl, Schmiede- und Roheisen dch. feuchtes Wasserstoffgas *R. 784a.*
- Thörner, W., Analyse der Quelle des neuen Soolbades zu Melle *R. 446a.*
- Thomas, Bleichen ohne Chlor *P. 582a.*
- , s. a. Gilchrist.
- , E., s. a. Witt, O. N.
- , N. W., Borsaures Manganoxydul *R. 810a;* Ueb. die Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat *R. 810a.*
- , u. Smith, E. F., Elektrolyse von Wismuthlösungen *R. 1862b.*
- Thompson, C. M., Ueb. *m*-Azophenylglyoxylsäure *1308a;* Ueb. Tetramethylammoniumcyanid *2338b.*
- , J. B., s. a. Rickman, J. P.
- Thoms, G., Beitrag zur Kenntniss des Phosphorsäuregehalts baltischer Ackerböden u. Torfarten *R. 1392a.*
- Thomsen, J., Bildungswärme der Chlorverbindungen des Phosphors und des Arsens *37a;* Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Antimons und des Wismuths *39a;* Wassergehalt des Chlorwasserstoffgoldchlorids *1585a;* Lösungswärme und Hydratwärme der alkalischen Erden und der Alkalien *2613b;* Zur Charakteristik des Kadmiumoxyd *2616b;* Verbrennungswärme und Bildungswärme des Kohlenstoffschwefels und des Carbonylschwefels *2616b;* Bildungswärme der Oxychloride des Kohlen-

- stoffs, des Phosphors und des Schwefels 2619*b*.
- Thomsen, R., Ueb. d. Verwendung von Lakmus, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthalein als Indicatoren *R.* 976*a*; Ueber die Verwendung von Rosolsäure als Indicator, und weitere Bemerkungen über die Verwendung von Phenolphthalein u. Methylorange *R.* 1513*a*.
- Thorne, L. T., Ueber einen Apparat zur fraktionirten Destillation unter vermindertem Drucke 1327*a*.
- Thorpe, T. E., Ueb. das Atomgewicht des Titans 3014*b*.
- Thümmel, K., s. a. Poleck, T.
- Tichborne, C. R. C., Ueb. ein neues Verfahren der Bereitung einer Maassflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers *R.* 258*a*; Ueber eine neue Form eines Apparates zur Bestimmung v. Ammoniak im Trinkwasser *R.* 259*a*.
- Tichomirow, W., u. Lidow, A., Notizen zur Elektrolyse *R.* 2276*b*.
- Tilden, W. A., u. Shenstone, W. A., Ueber die Löslichkeit von Salzen in Wasser bei hohen Temperaturen *R.* 2486*b*.
- Tischtschenko, W., Ueber die Einwirkung der Haloidwasserstoffsäuren auf das Oxymethylen *R.* 2286*b*.
- Tollens, B., Ueber Rohformaldehyd und Oxymethylen 917*a*; Ueber das Verhalten der Dextrose zu ammoniakalischer Silberlösung 921*a*.
- Tommasi, D., Zersetzung des Kupferacetats bei Gegenwart von Wasser *R.* 78*a*; Ueber die Bildungswärme der Glycolate *R.* 1093*a*.
- Topsøe, H., Methode zur Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Auflösungen, die Schwefelwasserstoff enthalten *R.* 260*a*.
- Tosse, F., s. a. Claus, A.
- Traub, M. C., Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin 297*a*; Berichtigung 878*a*; Ueber die Zusammensetzung des Cacaoöles *R.* 1103*a*.
- Traube, M., Ueber Aktivierung des Sauerstoffs 123*a*; Berichtigung 468*a*; Ueber das Verhalten des nascirenden Wasserstoffs gegen Sauerstoffgas 1201*a*.
- Treadwell, E. P., u. Meyer, V., Ueber die Molekülgrösse des Isoindols 342*a*.
- Tresidder, C., s. a. Japp, F.
- Tribe, R., s. a. Gladstone.
- Trobach, K., u. Cords, A., Herstellung von Spiritus und gleichzeitige Gewinnung v. Futterkuchen *R.* 2699*b*.
- Troilius, M., Analytische Methoden aus den Verein. Staaten *R.* 1690*a*.
- Trzeiński, W., Ueber die Einwirkung der Dibrombarbitursäure auf Sulfharnstoff und sulfocyan-saure Salze 1057*a*; Ueber die Condensationen der aromatischen Aldehyde mit Phenolen 2835*b*.
- Tscherniak, J., u. Hellon, R., Ueber Rhodaceton 348*a*; Ueber das Sulfocyanaceton *R.* 962*a*.
- , u. Norton, C. H., Ueber Rhodanpropimin 345*a*. *R.* 961*a*.
- Tschirch, A., Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes 2731*a*.
- Tschirikow, A., Notiz über Apparate zum Verbrennen von Ammoniak in Sauerstoff *R.* 1213*a*.
- Turner, T., s. a. Frankland, P.
- Tykociner, A., Ueber das spezifische Drehungsvermögen einiger Alkaloide unter dem Einfluss der Säuren *R.* 384*a*.
- Tyndall, J., Ueber eine bisher un beobachtete Aehnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff *R.* 2492*b*.
- Typke, P. G. W., Ueber Nitroderivate des Resoreins 551*a*.

U.

- Uffelmann, J., Studien über die Verdauung der Kuhmilch und über die Mittel, ihre Verdaulichkeit zu erhöhen *R.* 248*a*; Der Nachweis d. Zusatzes kleiner Mengen Wassers zur Milch *R.* 2693.
- Ujhely, H., Behandlung von Fuselöl *P.* 1516*a*.
- Underwood, s. a. Allen.
- Unger, M. E., u. Wasem, J., Darstellung eines Ersatzmittels für Knochenkohle aus Kohle von thierischen Abfällen *P.* 2700*b*.
- Urbain, s. a. Fremy.
- Uroch, F., Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose 762*a*; Ursächlicher Zusammenhang zwischen Löslichkeits- und optischer Drehungserscheinung bei Milchzucker und Formulierung der Uebergangsgeschwindigkeit seiner Birotation in die normale 2770*b*; Untersuchungen über den Einfluss der Quantität der Bestandtheile der Fehling'schen Kupferlösung auf die Geschwindigkeit der Kupferoxydul-Ausscheidung durch Invertzucker 2825*b*.
- , s. a. Hell, C.
- Urquhart, D., s. a. Playfair, L.

V.

- Vachert, M., s. a. Gerold, J.
- Valenta, E., Beitrag z. Untersuchung der Fette *R.* 2507*b*.
- Valentin, G., Die Orte und Breiten der Blutbänder *R.* 92*a*.
- Vandermersch, J., Verfahren der Vernickelung und Verkobaltirung nach Stärke und Gewicht *P.* 2538*b*.
- Varenne, E., Ueber die Darstellung des Mesitylens *R.* 2673*b*.
- Vauréal, de, Gewinnung von Gold und Silber aus Antimon u. s. w. enthaltenden Erzen *P.* 580*a*.

- Veloy, V. H., Notiz über ein Monobromhydrin des Glycerins *R.* 786*a*; Die Zersetzung des Ammoniumnitrates *R.* 2489*b*.
- Venable, F. P., Schwefelkohlenstoffhydrat *R.* 1493*a*.
- Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Schwefelnatrium aus Sodastückständen *P.* 447*a*.
- Verneuil, Ueber Selenstickstoff *R.* 219*a*.
- Vicentini, J., s. a. Pagliani, E.
- Viellé, Ueb. die spezifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen *R.* 1357*a*. *R.* 1358*a*.
- , s. a. Berthelot.
- Vieth, P., Ueber die Abnahme des Rückstandes der Milch durch Zersetzung *R.* 439*a*.
- Vigna, A., Ueber Bakteriengährung des Glycerins 1438*a*.
- Villiers, A., Ueber die nitrirten Derivate d. Aethylenhydrats *R.* 2497*b*.
- Vincent, C., Methylierung d. Phenole *R.* 2513*b*.
- , u. Roux, Ueber die beiden isomeren Benzyl-naphthaline *R.* 2517*b*.
- Violette, Ch., u. Buisino, A., Extraktion der in fetten Körpern befindlichen wesentlichen Bestandtheile *P.* 2699*b*.
- Virneisol, L., Stärkezuckerhydrat *P.* 1247*a*.
- Vitali, Nachweis von Schwefelkohlenstoff *R.* 1639*a*.
- Vivien, A., und Zulkowsky, K., Zur Untersuchung von Zucker *R.* 2775*b*.
- Voelcker, J. A., Die chemische Zusammensetzung d. Apatits nach eigenen vollständigen Analysen 2460*b*.
- Vogel, Ueber die Chininreaktion mit Ferrocyankalium *R.* 1888*b*.
- , H., Beschleunigung d. Abdampfens von Flüssigkeiten *R.* 335*a*.
- , H. W., Ueber die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers und Chlorsilbers 1170*a*.

- Voit, C., Abwehr gegen die Angriffe von Prof. Edmund Pflüger in Bonn *R. 94a.*
- Vollmar, A., Filtrirvorrichtung *P. 98a.*
- Vorster u. Grüneberg, Verfahren, flüssige Mineralsäuren durch Kieselsäure in trockene Form zu bringen und dieselben hierdurch leicht transportabel zu machen *P. 2778b.*
- Vortmann, G., Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt *R. 810a.*
- Vorwohler Portland-Cement-Fabrik, Hydraulischer Cement aus Hohofenschlacke, Kalk und Wasserglas *P. 1516a.*
- Vulpinus, G., Prüfung des bromsauren Kaliums *R. 1392a.*
- W.**
- Waage, A., Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd *R. 2665b.*
- Wagner, A., Ueber einige Ozonwirkungen *R. 2929b.*
- , E., Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäuren *R. 1099a.*
- , J., Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen *R. 771a.*
- , P., Die Stickstoffbestimmung nach der Natronkalkmethode unter Anwendung einer eisernen Verbrennungsröhre *R. 3074b.*
- Walder, H., Ueber die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoesäure *299a.*
- Walenn, Kupferabscheidung *P. 264a.*
- Walker, J., Reinigung von Leuchtgas *P. 1121a.*
- , W., Künstlicher Stein *P. 1120a.*
- , s. a. Bennett.
- Wall, R. T., Photographisch empfindliche Lösung *P. 1401a.*
- Wallach, O., Zur Geschichte der Metanitride *6a*; Ueber Oxaline u. Glyoxaline *644a*; *II. 534a.*
- , u. Wüsten, M., Ueber einige Isothiamide und aus ihnen gewonnene Amidino *144a*; Ueber die Verwendung des Kaliumbisulfats als Condensationsmittel *149a*; Ueber die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure *2007b*; Berichtigung *2832b.*
- Wallroth, K. A., Ueber Einwirkung von Phosphorsalz auf Metalloxyde *R. 3059b.*
- Wanklyn, J. A., u. Fox, W., Constitution d. natürlichen Fette *R. 2672b.*
- , s. a. Bolton, F. J.
- Warth, C., s. a. Kolbe, W.
- Wartha, V., Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein *200a.*
- Wasom, J., s. a. Unger, M. E.
- Watson, Reinigung von gefälltem Kupfer und Erzen *P. 581a.*
- Weber, A., u. Söllscher, C., Ueber Reaktionsverhältnisse aromatischer Chlorkohlenstoffe *882a.*
- , s. a. Martini, A.
- Weddige, A., Ueber Nitrophenyläther d. dreibasischen Ancoisensäure *R. 400a*; Ueber polymeres Trichloracetonitril *R. 2504b.*
- Wedel, W., Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigesters *R. 2288b.*
- Weger, F., Untersuchung über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen. Untersuchung gesättigter und ungesättigter Ester und einiger verwandter Verbindungen *R. 2912b.*
- Wegscheider, R., Ueber Isovanillin *R. 84a*; Ueber einige Abkömmlinge der Opiansäure *R. 1235a.*
- , s. a. Goldschmidt, G.
- Weidel, H., u. Hazura, K., Ueber das Cinchonin *R. 84a.*
- , u. Russo, M., Studien über das Pyridin *R. 422a.*
- , s. a. Barth, L.
- Weigelt, C., Analysen Lothringer Weine *R. 811a.*
- Weil, F., Maassanalytische Bestimmung von Kupfer, Eisen und Antimon *R. 261a.*
- Weiller, Siliciumhaltig. Kupfer *P. 264a.*
- Weiske, H., Ueber das Vorkommen von grossen Magnesiumammonium-

- phosphatkrystallen im Menschenharn *R.* 63*a*; Zur Chemie d. Glutins *R.* 2314*b*; Ueber die Zusammensetzung v. Fischschuppen u. Fischknochen *R.* 2315*b*; Beitrag zur Knochenanalyse *R.* 2316*b*.
- Woith, W., s. n. Merz, V.
- Weldon, W., Eine neue Methode der fabrikmässigen Darstellung v. Schwefelnatrium *R.* 223*a*.
- Weller, A., Ueber Phenacyläthylanilid *R.* 26*a*; Nitroäthylanilin *R.* 31*a*.
- Welsbach, C. A. v., Ueber die Erden des Gadolinit von Itterby *R.* 2497*b*.
- Wenzell, W. T., Darstellung d. Phosphorsäure durch Oxydation d. Phosphors an feuchter Luft *R.* 2491*b*.
- Werner, H., Beeinträchtigung der Rhodaneisenreaktion durch Salze der alkalischen Erden *R.* 261*a*.
- West, B., Photographisches Copirverfahren *P.* 2942*b*.
- West-Knights, J., Ueber das Verhältniss von Dextrin zur Maltose in den Malzwürzen *R.* 438*a*; Eine neue Form eines Extraktionsapparates *R.* 1357*a*.
- Westenberger, B., Zur Kenntniss der Isonitrosokörper 2991*b*.
- Weyl, Th., Historische Notiz zur Muskelchemie *R.* 577*a*; Apparat zur Beobachtung u. Messung der Sauerstoffausscheidung grüner Gewächse *R.* 1108*a*.
- Whiting, J., Phosphorisiren von Bronze *P.* 1515*a*.
- Wichelhaus, H., Zur Kenntniss des Farbstoffs aus Dimethylanilin und Chloranil 2005*b*; Zur Geschichte der krystallisirten Base aus Methylviolett 3044*b*.
- Widmann, O., Ueber die Nitrooxypropylbenzoësäure und ihre Derivate 2567*b*; Ueber eine neue Gruppe organischer Basen 2576*b*.
- Wiedemann, C., Ueber die Dissociation des Wasserstoffmoleküls und das elektrische Leuchten der Gase *R.* 773*a*.
- Wiedemann, E., Ueber die Volumänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen *R.* 217*a*; Ueber die Molekularrefraktion der geschwefelten Kohlensäureäther nebst einigen Bemerkungen über Molekularrefraktionen im Allgemeinen *R.* 217*a*; Eine kleine Veränderung am Pyknometer *R.* 218*a*; Thermochemische Untersuchungen *R.* 948*a*; Ueber die Volumänderungen von Metallen u. Legirungen beim Schmelzen *R.* 3046*b*.
- Wiegand, E., s. a. Beilstein, F.
- Wieland, J., Ueber Indicatoren für Alkalimetrie 1989*b*.
- Wierss, F., s. a. Jacobsen, O.
- Wigg, Ch., Chlorfabrikation *P.* 580*a*; Fabrikation v. Ammoniaksoda 1890*b*.
- Wilber, F., s. a. Austen, P. T.
- Wilde, P. de, Wirkung von Trichlorür und Tribromür des Phosphors auf gasförmigen Phosphorwasserstoff *R.* 216*a*; Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Jodphosphonium *R.* 217*a*.
- Wildt, Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure *R.* 3074*b*.
- Wilfarth, H., Ueber eine neue Methode der Salpetersäurebestimmung *R.* 2690*b*.
- Wilhelm, Zucker *P.* 583*a*.
- Wilkins, T. F., Conservierungsmittel *P.* 2943*b*.
- Will, W., Zur Kenntniss des Aesculetins 2106*b*.
- , u. Albrecht, K., Chemische und mikroskopische Untersuchung eines Diabases von Weilburg 1323*a*.
- Willgerodt, C., Zur Kenntniss des Acetonchloroforms 1585*a*.
- Willoughby, E. F., Ueber die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalt und dem Gehalte an Nichtfett in der Trockensubstanz der Milch *R.* 439*a*; Ueber

- die Gegenwart von Kupfer in Cerealien *R.* 1690*a*.
- Wilm, T., Ueber die magnetische Eigenschaft von Platinerz 664*a*; Vorläufige Mittheilung 1298*a*; Zur Chemie der Platinmetalle 1524*a*; Ueber ein neues Rhodiumsalz 3033*b*.
- Wilsing, H., Ueber die Sulfosäuren des Oxyazobenzols *R.* 239*a*.
- Windus, Schwefelsäurefabrikation *P.* 264*a*.
- Winckelmann, A., s. a. Nies, F.
- Winkelhofer, E., Verfahren, aus Rohphosphaten einen Kalkgehalt durch Zuckerlösung zu entfernen *P.* 2542*b*.
- Wissinger, C., Ueber ein neues Siederrohr zur fraktionirten Destillat. 2640*b*.
- , s. a. Spring, W.
- Winternitz, W., Entgegnung auf Zuntz's Kritik über seine calorimetrische Methode *R.* 94*a*.
- Winther, Ad., Orcin *P.* 96*a*.
- Wislicenus, J., Methyl- β -Butylketon und einige seiner Derivate *R.* 2667*b*; Nekrolog auf Wilhelm Heintz 3121*b*.
- Wispek, P., Untersuchungen über die Derivate des Mesitylons 1577*a*;
- , u. Zuber, R., Ueber die Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid *R.* 2295*b*.
- Witt, O. N., u. Thomas, E., Untersuchungen über die Indulingruppe *R.* 1102*a*.
- Wittenberg, M., u. Moyer, V., Ueber das Benzil 500*a*.
- Wittjen, B., u. Precht, H., Zur Kenntniss des blaugefärbten Steinsalzes 1454*a*.
- Wleügel, S., s. a. Friedländer, P.
- , s. a. Schillinger, A.
- Wolff, C. H., Ueber den Nachweis des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege *R.* 2319*a*; Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch *R.* 2694*b*.
- Wolff, L., Ueb. das Deltalacton der normalen Capronsäure *R.* 410*a*;
- , N., Ueber die Anwendung eines mit Bromdämpfen geschwängerten Luftstroms zur Fällung des Mangans *R.* 3075*b*.
- , F. W., u. Förster, M. von, Verfahren, um Stücke von comprimierter Schiessbaumwolle durch Behandlung mit einem Lösungsmittel derselben mit einem Ueberzuge zu versehen *P.* 2542*b*.
- Wood, C. H., u. Barret, E. L., Einige Notizen über die Chinabasen: eine Prüfung auf die Reinheit des Chinins *R.* 2310*b*.
- Wright, L. T., Ueber Kupfersulfid im Colloidzustande 1448*a*.
- Wroblowski, S., Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs *R.* 2485*b*; Die kritische Temperatur und der kritische Druck des Sauerstoffs *R.* 2485*b*.
- u. Olszewski, K., Ueber die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff und über das Erstarron von Schwefelkohlenstoff und Alkohol *R.* 1210*a*; Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs *R.* 1359*a*.
- Wüsten, M., s. a. Wallach, O
- Wurtz, A., Ueber eine quaternäre, vom Oxychinolin sich ableitende Base *R.* 1380*a*; Ueber das β -Butylglycol *R.* 2505*b*.
- Wyndham, Dunstan, R. u. Ransom, F., Ueber die Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Natriumcarbonat *R.* 779*a*.
- , — u. Short, F. W., Ein Apparat zur continuirlichen Extraktion *R.* 775*a*.

Y.

- Young, S., Bleichflüssigkeit *P.* 266*a*; Ueber ein neues Hepto- und Octolacton *R.* 404*a*; Ueber eine eigenthümliche Zersetzung der substituirten Acetessigäther *R.* 405*a*; Eine

- scharfe Probe auf Gallussäure
R. 2691*b*.
- Young, S., u. Beilby, Ammoniak
P. 580*a*.
- , s. a. Ramsay, W.
- Z.**
- Zabudsky, G., Ueber d. Bestimmung
des Kohlenstoffs in Gusseisen und
Stahl *R.* 2318*b*.
- Zatzek, E., s. a. Hönig, M.
- Zawarykin, Th., Ueber die Fett-
resorption im Dünndarm *R.* 2689*b*.
- Zay, C. E., Ueber das Golddoppel-
salz des Trimethylamins 2918.
- Zeisel, S., Ueber Colchicin und Col-
chicin *R.* 968*a*.
- , s. a. Lieben, A.
- Zeitzer Eisengiesserei und Ma-
schinenbau-Action-Gesellsch.,
Neuerungen an Tellertrockenappa-
raten *P.* 1693*a*.
- Zeller, A., Ueber die Schicksale des
Jodoforms und Chloroforms im Or-
ganismus *R.* 2931*b*.
- Zimmermann, C., Untersuchungen
über das Uran *R.* 388*a*.
- Zimmermann, J., u. Knyrim, M.,
Einwirkung v. Chloressigsäureäther
auf primäre Diamine 514*a*.
- Zincke, Th., Ueber Ammoniakderi-
vate des Benzils und über die For-
mel des Benzils 889*a*; Beiträge zur
Kenntniss d. Styrollderivate *R.* 1237*a*;
Ueber die Einwirkung von Aminen
auf Chinone 1555*a*; Ueber Phenyl-
hydrazinderivate der Chinone 1563*a*.
- Zingler, Ersatz für Guttapercha
P. 583*a*
- Ziomeczynski, Verfahren zur Reini-
gung der durch Zersetzung von
Erdsulfaten erhaltenen alkalischen
Erden von in denselben einge-
schlossenen Erdsulfiden *P.* 2778*b*.
- Zuber, R., s. a. Wispek, P.
- Zulkowsky, K., Beitrag zur Prüfung
der Fette 1140*a*, 1815*a*; Unter-
suchungen der Blutlaugensalz-
schmelze *R.* 2503*b*.
- , s. a. Vivien, A.
- Zuntz, N., Zur Theorie des Fiebers
R. 92*a*; Ueber die Bedeutung der
Amidosubstanzen für die thierische
Ernährung *R.* 94*a*.

Sachregister.

A.

- Abdampftrichter *V. Meyer* 3000*b*.
Absorption d. ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen *G. D. Liveing* u. *J. Devar* *R.* 1671*a*.
Absorptionsspektrum einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff *Abney* u. *Festing* *R.* 953*a*; organischer Verbindungen, Bez. zur Zusammensetzung *G. Krüss* u. *S. Oekonomides* 2051*b*.
Acetal, qualit. Nachweis *M. Grodzki* 512*a*; Uebf. in Aldehydäthylchlorid, in gemischte Acetale *Bachmann* *R.* 1371*a*.
Acetamid, Geschwindigkeit der Umsetzung mit Säuren *W. Ostwald* *R.* 377*a*; Einw. auf Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, *p*-Nitrilanilin, *p*-Bromanilin, *m*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin *W. Kelbe* 1200*a*; Darst. aus Ammoniumacetat durch Essigsäureanhydrid mit oder ohne Rhodan ammonium *J. Schulze* *R.* 2290*b*.
p-Acetamidobenzaldehyd, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *p*-Acetamidobenzaloxim *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2004*b*.
Acetamidocuminsäure, Entsteh., Eig., Anal. *O. Widmann* 2579*b*.
p-Acetamidozimmtsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Dinitroacetamidostyrol, Nitro-*p*-acetamidozimmtsäure *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2041*b*.
Acet-*i*-amylidenessigäther, Entsteh., Eig. *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*; *L. Claisen* u. *F. E. Matthews* *R.* 1681*a*.
Acetanilid, Uebf. in *o*-Amidoacetophenon dch. Chlorzink *E. Besthorn* u. *O. Fischer* 73*a*; Entst. aus Anilin durch Acetamid *W. Kelbe* 1200*a*.
Acet-*p*-bromanilid, Entst. durch Acetamid *ders.* 1200*a*.
Acet-*m*-brom-*p*-toluid, Entsteh., Krystallform, Uebf. in Acetmethyltoluid dch. Jodmethyl und Natrium *A. Claus* u. *A. Sternberg* 914*a*.
 γ -Acetbuttersäure, Entsteh. aus Acetglutarsäureäther, Eig., Salze, Kryst., Uebf. in Oxycaprinsäure, δ -Caprolacton *L. Wolff* *R.* 410*a*.
Acet-*i*-butyriden essigäther, Entst., Eig. *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*; Entst., Eig. *L. Claisen* u. *F. E. Matthews* *R.* 1681*a*.
Acetessigäther, Einw. von rauch. Salpetersäure *M. Pröpper* 67*a*; Uebf. in Succinylobernsteinsäureäther *C. Duisberg* 133*a*; Verh. gegen Brom *ders.* 295*a*; Condensation *A. Hantzsch* 740*a*; Condensation mit Aldehyden *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*; Uebf. von *o*-Amidophenol in Anhydro-*o*-amidophenolacetessigäther *A. Hantzsch* 1948*b*; Uebf. in die Carbonsäure des Acetyltrimethylens dch. Äthylenbromid *W. H. Perkin* 2136*b*; Einw. von Brom *W. Wedel* *R.* 2289*b*; Constitution *A. Geuther* *R.* 2290*b*; Uebf.

- in Acetophenonaceton dch. Bromacetophenon *C. Paal* 2865*b*; Uebf. in β -*i*-Nitrosobuttersäureäthyläther *B. Westenberger* 2996*b*; Einw. auf Harnstoff *R. Behrend* 3027*b*.
- Acetessigsäuremethyläther Uebf. in Dihydrocollidindicarbonsäuremethyläther durch Aldohydrammoniak *A. Hantzsch* 1946*b*.
- α -Acetfurfuracrylsäureester Entst., Eig. *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*.
- Acetfurfurolacetessigäther, Entst., Eig. *L. Claisen* und *F. E. Matthews* *R.* 1682*a*.
- Acetglutarsäureäther, Entst. aus β -Jodpropionsäureäther dch. Natracetessigäther, Uebf. in γ -Acetbuttersäure, δ -Caprolacton *L. Wolff* *R.* 410*a*.
- Acetimidoäthyläther, Entst. aus Acetonitril, Eig. *A. Pinner* u. *Klein* 1654*a*.
- Acetnaphthalid, Entst. dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200*a*.
- β -Acetnaphthalid, Bromirung *R. Meldola* *R.* 421*a*.
- Acet-*p*-nitranilid, Entst. durch Acetamid *W. Kelbe* 1200*a*.
- Aceton, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Reisenegger* 662*a*; Condensation *A. Pinner* 1729*b*.
- Acetonchloroform, Wassergehalt, Anal. *C. Willgerodt* 1585*a*.
- Acetonphenylhydrazin, Entsteh. aus Aceton durch Phenylhydrazin, Eig., Anal., Uebf. in Diazobenzolimid *H. Reisenegger* 662*a*.
- Acetonylechinolin, Entstehung aus *o*-Nitrocinnamylaceton, Eig., Anal., Uebf. in Chinaldin *E. Fischer* und *H. Kusel* 163*a*.
- Acetophenon, Nomenklatur der Derivate *W. Stüdel* 25*a*; Einw. auf Phenylhydrazin, Dimethylhydrazin *H. Reisenegger* 662*a*.
- Acetophenonaceton, Entst., Eig., Anal., Nitrosoderivate *C. Paal* 2868*b*.
- Acetophenonacetyllessigsäure, Entst. aus Bromacetophenon durch Natracetessigäther, Eig., Analyse, Aether, Uebf. in Acetophenonaceton *C. Paal* 2867*b*.
- Acetophenonbromid, Ueberf. in β -Benzoyl-*i*-buttersäureester *C. A. Bischoff* 1044*a*.
- Acetophenoncarbonsäureäther, Uebf. in Anhydrophenylacetoxim-*o*-carbonsäure durch Hydroxylamin *S. Gabriel* 1995*b*.
- Acetophenondimethylhydrazin, Entst. *H. Reisenegger* 663*a*; Acetophenonphenylhydrazin, Entst., Eig., Anal. *ders.* 663*a*.
- Acetotetramethylen, Entsteh. aus Acetotetramethylencarbonsäure, Eig., Anal. *W. H. Perkin* 1791*b*.
- Acetotetramethylencarbonsäure, Entst. aus Trimethylenbromid dch. Natracetessigäther, Uebf. in Acetotetramethylen *ders.* 1791*b*.
- Acetoxim, Zers. dch. Säuren, Verh. gegen Acetylchlorid, Uebf. in Benzoylacetoxim, Chlorhydrat, Natriumderivat *A. Janny* 170*a*.
- Acetoximsäure s. a. *M. Wittenberg* u. *V. Meyer* 506*a*.
- p*-Acetoxyphenylsenföl, Entsteh. aus Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff *F. A. Kalckhoff* 1831*b*.
- Acet-*o*-toluid, Entsteh. dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200*a*.
- Acet-*p*-toluid, Entsteh. dch. Acetamid *ders.* 1200*a*.
- Acettrichloräthylidenessigäther, Entst., Eig. *L. Claisen* und *F. E. Matthews* *R.* 1681*a*.
- α -Acettrichloräthylidenessigäther, Entst., Eig. *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*.
- α -Acettrichlorcrotonsäureester Entst., Eig. *ders.* *R.* 1372*a*.
- Acetxylid (känfl.), Entst. dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200*b*.
- Acetylamidomethylanthrachinon, Entsteh. aus Amidomethylanthrachinon, Eig., Anal. *H. Römer* u. *W. Link* 699*a*.

- Acetylamido methylanthranol, Entst., Eig., Anal. *dies.* 705 a.
- Acetyl- α -amido- β -naptol, Entsteh. aus α -Nitro- β -naptolacetat, Eig., Anal., Uebf. in Aethenyl- α -amido- β -naptol *W. Böttcher* 1938 b.
- Acetylchloridaldehyd, Entsteh., Eig. *A. Franchimont* R. 402 a.
- Acetyldijodphenol, Entst., Schmp. *C. Schall* 1902 b.
- Acetyl- α - β -dinaphtylamin, Entst., Eig., Anal. *G. Benz* 19 a.
- Acetyldioxyhydrochinolin, Entsteh. aus Nitroso- γ -oxycarbostryl, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *B. Homolka* 2217 b.
- Acetyldiphenylamin, Einw. von Chlorzink *F. Besthorn* u. *O. Fischer* 74 a.
- Acetylen, Uebf. in Acetylenchlorjodid, Acetylenbromjodid *A. Sabanejeff* R. 1221 a; Uebf. in Thiophen dch. Schwefel *V. Meyer* u. *T. Sandmeyer* 2176 b.
- Acetylenbromacotin, Entst. aus Acetylendibromid, Eig. *A. Sabanejeff* R. 1222 a.
- Acetylenbromjodid, Entsteh. aus Acetylen durch Bromjod *Plimpton* R. 79 a; Eig. *A. Sabanejeff* R. 1221 a.
- Acetylenbromphenylin, Entsteh. aus Acetylendibromid dch. Phenolkalium, Eig. *ders.* R. 1222 a.
- Acetylenchlorbromid, Entst. aus Acetylenchlorjodid, Eig. *Plimpton* R. 79 a; Entst. aus Dichlordibromäthan, Eig. *A. Sabanejeff* R. 1221 a.
- Acetylenchlorjodid, Entst. aus Acetylen dch. Chlorjod, Eig., Uebf. in Acetylenchlorbromid *Plimpton* R. 79 a; Entsteh. aus Acetylen dch. Chlorjod, Eig. *A. Sabanejeff* R. 1221 a.
- Acetylendibromid, Entsteh. aus Acetylentetrabromid, Eig., Uebf. in Dichlordibromäthan, Acetylenbromacotin, Acetylenbromphenylin *ders.* R. 1220 a.
- Acetylentetrabromid, Uebf. von Benzol in Anthracen dch. Aluminiumchlorid *R. Anschütz* u. *F. Eltzbacher* 623 a; Uebf. in Tribromäthylen *A. Sabanejeff* u. *P. Dworkowitsch* R. 1218 a; Uebf. in Acetylendibromid, Vergl. mit Dibromäthylenbromid *A. Sabanejeff* R. 1221 a.
- Acetylentetracarbonsäureäther Entst. aus Malonsäureester durch ätherische Jodlösung *C. A. Bischoff* 1046 a; Entst. aus Dicarbonditetracarbonsäureäther, Eig., Anal. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2632 b.
- Acetylglycin, Entst. aus Glycocoll dch. Essigsäure u. Benzol *T. Curtius* 757 a.
- Acetylharnstoff, Uebf. in Biuretdicyanamid dch. kohlen. Guanidin *F. Rasinsky* R. 791 a.
- Acetylisatin, Const. *H. Kolbe* R. 2517 b.
- Acetyl-*ps*-isatin, *cfr.* *A. Baeyer* 2194 b.
- Acetylisatinsäure, Const. *H. Kolbe* R. 2517 b.
- Acetyl- β -methylumbelliferon, Entst., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2124 b.
- Acetyloxanthrachinon, Entsteh. aus Oxymethylanthrachinon, Eig., Anal. *H. Römer* u. *W. Link* 700 a.
- Acetylpiperidin, Uebf. in Pyridin dch. Brom *A. W. Hofmann* 588 a.
- Acetylpyrrol, Entst. aus Pyrrol, Eig., *G. L. Ciamician* u. *M. Deannstedt* 2354 b.
- ps*-Acetylpyrrol, Entst. aus Pyrrol dch. Essigsäureanhydrid, Eig., Bromderivato *dies.* 2348 b.
- Acetyltetrahydrochinolin, Eig., Uebf. in Oxalylanthranilsäure *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 734 a.
- Acetyltetramethyl-*p*-leukanilin Entst., Eig., Anal., Uebf. in Acetyltetramethyl-*p*-rosanilin *O. Fischer* u. *L. German* 708 a.



- Acetyltetramethyl-*p*-rosanilin, grüner Farbstoff, Entst. aus Acetyltetramethyl-*p*-loukanilin, Uebf. in *Violott dies.* 703a.
- Acetyl-*p*-tolyl- β -naphthylamin, Entst., Eig., Anal. *E. Friedländer* 2079b.
- Ackererde, Best. des Humus *G. Loges R. 435a*; Buttersäureferment *P. Dehérain u. L. Maquenne R. 973a*.
- Aconsäure, Entst. aus Itadibrombrenzweinsäure, Eig., *A. Beer R. 406a*.
- p*-Aconsäure, Entst. aus Itabrombrenzweinsäure *ders.* 406a.
- Acridin, Const. *C. Riedel* 1611a; Entst. aus Diphenylamin *deh. Ameisensäure A. Bernthsen u. F. Bender* 1805b; Const. *O. Fischer* 1820b; Uebf. in Hydroacridin *A. Bernthsen u. F. Bender* 1972b; Zus., Uebf. in Acridinoktohydrür *C. Gräbe* 2828b.
- Acroleinnureid, s. a. *A. R. Leeds* 293a.
- i*-Adipinsäure, Entst. aus Kyanäthin *E. v. Meyer R. 83a*.
- Äquivalent des Thorium *L. F. Nilsson* 153a; der Metalle, Best. *deh. Sulfate H. Baubigny R. 2759b*.
- Aesculetin, Uebf. in Mono-, Diäthyläsculetin, Triäthyläsculetinsäureäther, Triäthylphloroglucin *W. Will* 2107b.
- Aethan, Bromsubstitutionsprodukte, Spez. Gew. *R. Anschütz R. 2918b*.
- Aethenyl- α -amido- β -naphthol, Entst. aus Acetyl- α -amido- β -naphthol, Eig., Anal; *W. Büttcher* 1939b.
- Aethenyldipropionimidin, Entst. aus Propionamidin, Eig., Anal., Const. *A. Piener* 1661a.
- Aetherbildung, *deh. Wechselerzeugung G. Bertoni R. 786a*.
- Aetherisches Oel von Thuja occidentalis *E. Jahns R. 2929b*.
- α -Aethoxychinolin, Entst. aus Oxycinolin *deh. Bromäthyl, Eig., Anal.; Hydro-, Nitrosohydro-, Aethoxyhydromethyl-derivate O. Fischer* 717a.
- Aethoxy-*o*-aminosäure, Entst. aus Chlorcinchoninsäure, Eig., Anal. Salze, Uebf. in Oxycinchoninsäureäthyläther, Aethylcarbostyryl *W. Königs u. G. Körner* 2153b.
- α -Aethoxyhydrochinolin, Entst. aus Aethoxychinolin, Eig., Anal., Uebf. in Kairocoll, Wirkung auf den Organismus *O. Fischer* 717a. 719a.
- Aethoxy-*m*-toluylsäure, Entst. aus Diazo-*m*-toluylsäure *deh. Alkohol P. H. Broun R. 570a*.
- Aethylacetessigäther, Uebf. in Dinitropropan *G. Chancel R. 1495a*. Einw. von Brom *W. Wedel R. 2289b*. Uebf. in *i*-Nitrosodiäthyllessigsäureäther *B. Westenberger* 2997b.
- β -Aethylacetsuccinsäureäther, Entst. aus Brombuttersäureäther *deh. Natracetessigäther, Uebf. in Heptolacton, Ketolactonsäure S. Joung R. 404a*.
- Aethylaesculetin, Entst. aus Aesculetin, Eig., Anal., *W. Will* 2107b.
- Aethyläther, Uebf. in Lampensäure *L. Legler R. 1367a*.
- Aethylaldehyd, Uebf. in Oxybutylaldehyd, Crotonaldehyd *A. Michael u. A. Kopp R. 2501b*.
- Aethylallylamin, Platindoppelsalze *C. Liebermann u. C. Paal* 526a. 530a; Uebf. in Aethyloxypropylamin *dies.* 533a.
- o*-Aethylamidohydrozimmtsäure, Uebf. in Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure *dies.* 1451a.
- Aethyl-*o*-amidozimmtsäure, Entst. aus *o*-Amidozimmtsäure; Uebf. in Nitrosoderivat *E. Fischer und H. Kuzel* 653a.
- Aethylamin, Verh. geg. Schwefelwasserstoff *Isambert R. 951a*; Uebf. in Aethylsulfaminsäure *F. Reilstein u. E. Wiegand* 1265a.
- Aethylamylacetal, Entst., Eig., *Bachmann R. 1372a*.
- Aethylanilin, Acetylverbindg. *II. Reinhardt u. W. Stüdel* 30a;

- Uebf. in Nitroäthylanilin *A. Weller* 31a.
- p*-Aethylbenzoësäure, Entst. aus *p*-Diäthylbenzol, Ident. Eig., Salze Uebf. in Nitroäthylbenzoësäure *II. Aschenbrandt* R. 416a.
- β -Aethylbenzochinolin, Uebf. in β -Benzochinolincarbonsäure, Pyridintricarbonsäure, Pyridincarbonsäure *C. Riedel* 1609a.
- Aethylbenzoylessigsäure, Entst. aus Benzoylessigäther, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2130b.
- p*-Aethylbrombenzol, Entst. aus *p*-Dibrombenzol, Eig. *II. Aschenbrandt* R. 417a.
- Aethylchinazol, Entst. aus Aethylchinuzolcarbolsäure, Eig., Anal., Salze *E. Fischer* u. *H. Kuzel* 655a.
- Aethylchinazolcarbolsäure, Entst. aus Nitrosoäthyl-*o*-amidozimmtsäure dch. Reduktion, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Aethylchinazol *dies.* 654a.
- Aethyleumarinsäure, Entst. aus Cumarin, Eig., Salze, Uebf. in Aethylcumarsäure, Aethylmelitotsäure *G. Ebert* R. 411a.
- Aethyleumarsäure, Entst. aus Aethyleumarinsäure, Eig., Salze, Uebf. in Aethylmelitotsäure *ders.* R. 411a.
- Aethyleumazonsäure, Entst. aus Amidooxypropylbenzoësäure, Eig., Anal., Salze *O. Widmann* 2585b.
- Aethylchloramin, Einw. auf *p*-Toluidin *A. Pierson* u. *K. Heumann* 1048a; auf Anilin *dies.* 1049a; auf Hydrazobenzol *dies.* 1049a; auf Diphenylhydrazin *dies.* 1050a.
- Aethyldiguanid, Entst. aus Dicyandiamid dch. Kupfersulfat, Salze *F. Emich* R. 2293b. 2294b.
- Aethyldiphenylaminazylin, Entst., Eig. *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* R. 2768b.
- Aethylen, Vereinigung mit Wasserstoff *Berthelot* R. 786a; Uebf. in Thiophen dch. Schwefel *V. Meyer* u. *T. Sandmeyer* 2176b; Bromsubstitutionsprodukte, spec. Gewicht *R. Anschütz* R. 2918b.
- Aethylenäthylphenoläther, Eig. *L. Henry* R. 1688a.
- Aethylenbromid, Verh. geg. Natriummalonsäureäther *R. Fittig* u. *F. Roeder* 372a; Uebf. in d. Carbonsäure des Acetyltrimethylens dch. Acetessigäther *W. H. Perkin* 2186b; in d. Carbonsäure des Benzoyltrimethylens *ders.* 2188b.
- Aethylenbromjodid, Verh. *L. Henry* R. 1867a.
- Aethylenchlorbromid, Entsteh, Uebf. in Sulfoeyanäthylsulfonsäure dch. schweflign. Natrium *J. W. James* R. 79a; Uebf. in Chloräthylphenylat *L. Henry* R. 1218a.
- Aethylenchlorhydrin, Entst. aus Glycol dch. Salzsäure *A. Ladenburg* 1407a.
- Aethylenchlorjodid, Verh. *L. Henry* 1366a.
- Aethyleneyanid, Darst., Uebf. in Cyanpropionamid, Succinimidoäther *A. Pinner* 360a.
- Aethylen-diamidophenyläther, Entst., Eig. *E. Wagner* R. 1099a.
- Aethylen-dichinoilchlorhydrat, Entst. aus Chinolin dch. Aethylenchlorid, Eig., Platinsalz, Anal. *O. Rhousopoulos* 879a.
- Aethylen-dinitrophenyläther, Entst. aus Nitrophenol dch. Aethylenbromid, Eig. *E. Wagner* R. 1099a.
- Aethylen-diphenoläther, Entst. aus Bromäthylphenoläther, Eig., *L. Henry* R. 1378a; Eig. *ders.* R. 1688a.
- Aethylen-disulfosäure, Kaliumsalz, Zus. *R. Andreasch* 1185a.
- Aethylen-dithiodilactylsäure, Entst. aus Aethylthiomilchsäure *J. M. Lowin* R. 790a.
- β -Aethylen-glutarsäure, s. u. Aethylidendiessigsäure.

- Aethylenglycol, Uebf. in Glycolcarbonat dch. Chlorkohlnoxyd *J. Nemrowsky R. 3063 b.*
- Aethylenitrophenylsalicylsäureester, Entst. a. Bromäthyl-*o*-nitrophenyläther dch. Kaliumsalicylsäureester *E. Wagner R. 1100a.*
- Aethylenphenol-*p*-oxybenzoesäureester, Entst., Eig., *ders. R. 1100a.*
- Aethylthiomilchsäure, Entst. aus β -Chlorpropionsäure, Eig., Salze, Uebf. in Aethylendithiodilactylsäure *J. M. Lowin R. 790a.*
- Aethylglyoxalin, Entst. a. Glyoxalin, Eig., Anal., Jodmethylat *O. Wallach 534 a;* Uebf. i. Tribromäthylglyoxalin, *p*-Aethylglyoxalin *ders. 537 a.*
- p*-Aethylglyoxalin, Entst. aus Aethylglyoxalin, Eig., Platinsalz, Uebf. in Oxalpropylin *ders. 543 a.*
- Aethylhydrazinhydrozimmtsäure, Entst. aus Nitrosoäthylamidhydrozimmtsäure, Uebf. in Aethylcarbazostyryl *E. Fischer u. H. Kusel 1451 a.*
- Aethyl-*o*-hydrazinhydrozimmtsäure, Entst. aus Aethylhydrocarbazostyryl Eig., Anal. *ders. 1452 a.*
- Aethylhydrocarbazostyryl, Entst. aus Nitrosoäthylamidhydrozimmtsäure, Uebf. in Aethyl-*o*-hydrazinhydrozimmtsäure *ders. 1451 a.*
- Aethylidenchlorid, Verh. gegen Hydroxylamin *B. Westenberger 2994a.*
- Aethylidendiacetat, Entst. aus Aldehyd und Essigsäureanhydrid *A. Franchimont R. 403 a.*
- Aethylidendiessigsäureanhydrid, Entst. aus Paraldehyd dch. Malonsäure, Eig., Salze *T. Kommenos R. 1679 a.*
- Aethylidendimalonsäure, Aether, Entst. aus Malonsäureäther dch. Aldehyd, Eig. *ders. R. 1680 a.*
- Aethylidenmalonsäure, Aether, Entst. aus Malonsäureäther dch. Aldehyd, Eig. *ders. R. 1680 a.*
- Aethylidenoxychlorid, Uebf. in Aethylidenoxäthylalkoholat, Aethylidenoxymethylalkoholat u. s. w., Const. *Laatsch R. 1371 a.*
- Aethylidenphenylhydrazin, Entsteh. aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure *E. Fischer u. F. Jourdan 2243 b.*
- Aethylidonthiomilchsäure, Entst. aus α -Chlorpropionsäure, Eig., Salze, Aether, Uebf. in Dithiodilactylsäure *J. M. Lowin R. 789 a.*
- Aethylindoxylsäure, Uebf. in *i*-Nitroso-*ps*-indoxyl *A. Baeyer 2191 b.*
- Aethylisatin, Uebf. in Indigo dch. Schwefelammonium *ders. 2303 b.*
- Aethyl-*ps*-isatin, Entst. aus Aethyl-*ps*-isatin- α -äthyloxim, Eig., Anal., Uebf. i. Aethyl-*ps*-isatinsäure, Aethyl-oxindol, Aethyl-*ps*-isatin- β -oxim *ders. 2193 b;* Uebf. in β -Indogenid v. Aethyl-*ps*-isatin *ders. 2200 b.*
- Aethyl-*ps*-isatin- α -äthyloxim, Entst. aus *ps*-Isatoxim, Eig., Anal., Uebf. in Aethyl-*ps*-isatin *ders. 2193 b;* in Diaethylindigo *ders. 2201 b.*
- Aethyl-*ps*-isatin- β -oxim, Entst. aus Aethyl-*ps*-isatin dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *ders. 2196 b.*
- Aethyl-*ps*-isatinsäure, Entst. aus Aethyl-*ps*-isatin, Eig., Anal., Salze, *ders. 2194 b.*
- Aethylisatoäthyloxim, Entst. aus Isatoäthyloxim *ders. u. W. Comstock 1709 b.*
- Aethylkemensäure, Entst. aus Aethylmekonsäure, Uebf. in Komensäure *E. Mennel R. 402 a.*
- Aethylkyanäthin, Entsteh., Eig. *E. v. Meyer R. 83 a.*
- Aethylmekonsäure, Entst. aus Mekonsäuretriäthyläther, Eig., Uebf. in Aethylkemensäure *E. Mennel R. 401 a.*
- Aethylmelitotsäure, Entst. aus Aethylcumarsäure od. Aethylcumarinsäure, Eig., Salze, *G. Ebert R. 411 a.*

- Aethylmethyloacetoximsäure, Entst. aus *i*-Nitrosomethylaceton dch. conc. Salzsäure, Eig., Anal. *C. Schramm* 179a.
- Aethyl- β -methylvalerolacton, Entsteh. aus Methyläthylacetsuccinsäureäther *S. Young* R. 404a.
- Aethylorange, Anw. als Indikator bei Alkalimetrie *J. Wieland* 1989b.
- Aethyloxalsäure, Entst. aus Oxalsäure, Eig. *R. Anschütz* 2418b.
- Aethylloxindol, Uebf. in Aethyl-*ps*-isatin *A. Baeyer* 2195b.
- Aethyloxypropylamin, Entst. aus Aethylallylamin, Eig., Anal., Platinsalz *C. Liebermann* u. *C. Paal* 533a.
- Aethylpiperidin, Wirkung auf den Organismus *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 789a.
- Aethylpropylacetal, Entst., Eig. *Bachmann* R. 1372a.
- m*-Aethylpropylbenzol, Entst. aus Harzessenz *A. Renard* R. 2510b.
- γ -Aethylpyridin, Entst. aus Pyridin dch. Jodäthyl, Eig., Anal., Gold-, Platinsalz *A. Ladenburg* 2059b.
- Aethylsantonsäure, Entsteh. aus Santonsäureäthyläther, Eig., Uebf. in Dimethylnaphthol, Dimethylnaphthalin *S. Cannizzaro* u. *G. Carnelutti* R. 428a.
- Aethyl-*i*-santonsäure, Entst. aus *i*-Santonsäureäthyläther, Eig., Uebf. in Dimethylnaphthol *dies.* R. 428a.
- Aethylsuccinylbornsteinsäure, Entst. aus Bromäthylacetessigäther, Eig., Salze *W. Wedel* R. 2290b; *R. Fittig* 1941b.
- Aethylsulfaminsäure, Entst. aus Aethylamin, Eig., Salze *F. Beilstein* u. *F. Wiegand* 1265a.
- Aethyltetrahydrochinolin, Eig., saures schwefelsaures Salz (Kärolin), physiologische Wirkung *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 782a. 789a.
- Aethyl-*i*-thiacet-*o*-toluidid, Entst. aus Thiacet-*o*-toluidid, Uebf. in *p*-*o*-Ditolyacetamidin, *o*-*o*-Ditolyacetamidin *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 148a.
- Aethyl-*i*-thioformanilid, Uebf. in Thioameisensäureäthyläther *dies.* 146a.
- Aethylthymylcarbonat, Entst. aus Thymolnatrium dch. Chlorkohlensäureäther *A. K. Richter* R. 2301b.
- Aethyl-*o*-toluidin, Entst., Eig. *H. Reinhardt* u. *W. Stüdel* 31a.
- α -Aethylvalerolacton, Entst. aus Brombuttersäureäther, Eig. *S. Young* R. 404a.
- Aetol, Entst. aus Traubenzucker und Rohrzucker *A. Emmerling* u. *G. Loges* 837a.
- Affinität, Beziehung zu Atomvolumen, Atengewicht u. spezifischem Gewicht *E. Donath* u. *J. Mayrhofer* 1588a.
- Agaricinsäure, Darst. aus Lärchenschwamm, Eig., Salze *E. Jahns* R. 1386a.
- Agaricus ruber, Isolirung eines Farbstoffs (Ruberin) und eines Alkaloids (Agarythrin) *F. L. Phipson* R. 244a.
- Alabaster, Färbung *Société anonyme de Certaldo* P. 1120a.
- Alanin, Einw. auf Phenylsenföl *O. Aschan* 1544a.
- Alaun, Befreiung von Alaun *P. u. F. M. Spence* P. 2537b.
- p*-Albumin, Nachweis *E. Salkowski* R. 575a; Verh. gegen Kalilauge *G. Stillingfleet* R. 972a; Nachweis im Harn *A. R. Haslam* R. 1688a.
- Aldehyd, Uebf. in Glyoxaläthylin *B. Radziszewski* 487a.
- Aldehydäthylchlorid, Entst. aus Acetal dch. Phosphorpentachlorid, Uebf. in gemischte Acetale *A. Bachmann* R. 1371a.
- Aldehydammoniak, Ueberf. in *i*-Cholin dch. Jodmethyl *G. Meyer* 208a. 1444a; Uebf. von Acetessigsäuremethyläther *i*-Dihydrocollidindi-

- carbonsäuremethyläther *A. Hantzsch* 1946 b.
- Aldehyde, Reaktion m. Diazobenzol-sulfosäure *F. Penzoldt* u. *E. Fischer* 657 a; Reduktion m. Eisessig u. Zinkstaub *F. Kraft* 1725 b; Darst. aus Kohlenwasserstoffen dch. Chlorchromsäure *A. Elard* R. 2921 b; Condensation mit Aminen, Phenolen dch. Alkalibisulfat *Aktienges. für Anilinfabrikation* P. 2541 b.
- Aldol, Uebf. in β -Butylglycol *A. Wurtz* R. 2505 b.
- o*-Aldoximsalicylsäure, Entsteh. aus *o*-Aldehydsalicylsäure dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *A. Fürth* 2182 b.
- p*-Aldoximsalicylsäure, Eig. Anal. *ders.* 2182 b.
- Algen, schwefelführende, Reduktion von Sulfaten *Plauchud* R. 222 a.
- Algin, Darst. aus Meeresalgen, Eig. *C. C. Stanford* R. 1636 a.
- Alizarin, Reinigung *J. Brünner* P. 1246 a; Isolirung aus Garancin dch. Borax *R. Palm* R. 2771 b.
- Alizarinblau, wasserlösliches, Ber. mit Ammoniumsulfid *C. König* P. 266 a; Verb. m. Sulfiten *Badische Anilin- u. Soda-Fabrik* P. 1892 b.
- Alizarinroth, Salze *G. Saget* R. 2929 b.
- Alkalien, Best. bei Gegenwart von Phosphorsäure u. Borsäure *M. Kunde* u. *G. Tenthorn* R. 1512 a.
- Alkalimetrie, Aethylorange als Indikator *J. Wieland* 1989 b.
- Alkalische Erden, Befreiung von Sulfiden *R. Ziomeczynski* P. 2778 b.
- Alkaloide, Agarythrin, im *Agaricus Ruber*, Eig. *T. L. Phipson* R. 244 a; Schwankung d. Drehungsvermögens unter Einfluss von Säuren *A. C. Oudemans* R. 383 a; *A. Tykoeiner* R. 384 a; Mannitin, Entst. aus Mannit dch. Salmiak *S. Scichilone* u. *A. Denaro* R. 426 a; aus *Andromeda Japonica* *J. Eijkman* R. 429 a; Nichtvorkommen im Speichel *O. Bujoid* R. 432 a; aus Lupinen, Darst. *C. Arnold* 461 a; Gelsemin, Darstell., Eig., Salze, physiologische Wirkung *A. Gerrard* R. 797 a; Andromedotoxin, Untersuch. *P. Plugge* R. 798 a; (Fäulniss), Entsteh. aus Pepton *L. Brieger* R. 807 a; aus *Nymphaea alba* *W. Grünig* R. 969 a; d. Pflanzen, Reagention *R. Palm* R. 1112 a; der Leichen, Untersuch. *L. Brieger* 1186 a; Entst. *F. Coppola* R. 1241 a; aus faulendem Fleische *L. Brieger* 1405 a; Analyse mit Brom *C. L. Blowam* R. 1502 a; der Leichen, chemische, physiologische u. gerichtlich-medizinische Untersuchungen *J. Guareschi* u. *A. Mosso* R. 1511 a; von *Buxus sempervirens* *G. A. Barbaglia* R. 1880 b; Vanadinschwefelsäure als Reagens *K. F. Mandelin* R. 1887 b. 2323 b; Entst. dch. Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn *A. Poehl* 1975 b; der *Angusturarinde* *Körner* u. *C. Böhlinger* R. 2305 b; (Fäulniss-) *A. Casali* R. 2529 b; animalischen Ursprungs *ders.* R. 2930 b.
- Alkohol, Reinigung von Rohspiritus durch Wasserstoffhyperoxyd, Bleihyperoxyd *F. M. Lyte* P. 818 a; Erstarrungstemperatur *S. Wroblewski* u. *K. Olzowski* R. 1210 a; Entsteh. tertiärer — nach *Butlerow's* Methode *W. Markownikow* R. 2284 b; sogen. Nachweis von *Davy Gladstone* und *Tribe* R. 2535 b.
- Alkoholate, Baryum- und Calciumsalz, Zers. durch Hitze *A. Destrem* R. 226 a; Natriumsalze, Baryumsalze *de Forcrand* R. 2272 b.
- Alkophyr *E. Brücke* R. 1241 a.
- Allantoin, Entst. aus Mesoxalsäure dch. Harnstoff *A. Michael* R. 2506 b;
- Alloxan, Uebf. in Violursäure durch Hydroxylamin *M. Ceresole* 1133 a; Uebf. in blauen Farbstoff dch. Thio-phen *V. Meyer* 2973 b.

- Allylacetophenon, Entst. aus Allylbenzoylessigsäure, Eig., Anal., Verhalten gegen Brom *A. Baeyer* und *W. H. Perkin* 2132*b*.
- Allylacetoxim, Entsteh. aus Allylacetone, Eig., Anal., Dibromid *E. Nägeli* 496*a*.
- Allyläthenyltricarbonsäure, Entst. aus Aethenyltricarbonsäureester, Eig., Anal., Ueberf. in Allyläthenyltricarbonsäure, Allylbernsteinsäure *E. Hjelt* 333*a*; Uebf. in Dicarboacprolactonsäure; Carbocapro lactonsäure *ders.* 1258*a*.
- Allylamin, Uebf. in Propylallylamin, Dipropylamin, *i*-Amylallylamin, Oxypropylamin, Oxypropyldipropylamin, Oxypropylamylamin, Oxypropyläthylamin *C. Liebermann* u. *C. Paul* 526*a*.
- Allylbenzoylessigsäure, Entsteh. aus Benzoylessigäther, Eig., Anal., Uebf. in Allylacetophenon *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2132*b*.
- Allylbernsteinsäure, Entst. aus Allyläthenyltricarbonsäure, Eigenschaften, Analyse, Salze, Ueberf. in Carboacprolactonsäure *E. Hjelt* 333*a*.
- Allylchlorid, Ueberf. in Allyljodid dch. Calciumjodid *P. van Romburgh* R. 392*a*.
- Allyldimethylearbinol, Nebenprodukt bei Darstellung *W. Diür* R. 960*a*; Uebf. in Kohlenwasserstoff durch Schwefelsäure *W. Nikolsky* u. *A. Saytzev* R. 1222*a*; Nebenprodukt *M. Putochin* R. 2285*b*.
- Allyldipropylearbinol, Uebf. in Kohlenwasserstoff durch Schwefelsäure *S. Reformatsky* R. 1223*a*.
- Allylidenjodid, Uebf. in β -Chlorallyljodid *P. v. Romburgh* R. 392*a*.
- Allyljodid, Entst. aus Allylchlorid dch. Calciumjodid *ders.* R. 392*a*.
- Allyloxybenzoösäure, Entst. aus Salicylsäuremethyläther durch Jodallyl, Eig., Uebf. in Allylsalicylsäure *S. Scichilone* R. 796*a*.
- Allyl-*m*-oxybenzoösäure, Entst. aus *m*-Oxybenzoösäureäther, Eig. *ders.* R. 796*a*.
- Allyl-*p*-oxybenzoösäure, Entst. aus *p*-Oxybenzoösäureäthyläther, Eig. *ders.* R. 796*a*.
- Allylsalicylsäure, Entst. aus Allyloxybenzoösäure, Eig. *ders.* R. 796*a*.
- Alöä, Nachweis *A. Klunge* R. 1691*a*.
- Aluminium, Vorkommen als Evigtokit u. Liskeardit *W. Flight* R. 958*a*; Verh. gegen Schwefel unter Druck *W. Spring* 1001*a*.
- Aluminiumacetat, Darst. *J. Athenstädt* P. 2927*b*.
- Aluminiumbromid, Ursache des grossen Effektes bei d. Reaktionen bei Anwendung geringer Mengen *G. Gustavson* R. 784*a*.
- Aluminiumchlorid, Darst. v. krystallisirtem — *T. Gladysz* P. 447*a*. Ursache des grossen Effektes bei d. Reaktionen bei Anwendung geringer Mengen *G. Gustavson* R. 784*a*.
- Aluminiumsulfat, neutral, Darst. *J. Lienau* P. 448*a*; Krystallwassergehalt *P. Marguerite* R. 1096*a*; Darst. von eisenfreiem — *J. W. Kynaston* P. 1514*a*; Reinigung von Eisen dch. Zinnsäure *F. C. Glaser* P. 2325*b*; Befreiung von Eisenoxyd *F. Lienau* P. 2537*b*.
- Amalinsäure, Uebf. in Dimethylalloxon, Desoxyamalinsäure *E. Fischer* u. *L. Reese* R. 3071*b*.
- Amarin, Acetyl- u. Benzoylderiv., Uebf. in Dicarboxäthylamarin, Const. *R. Bahrmann* R. 1379*a*.
- Ameisensäure, Zers. dch. dunkle Entladung *Maquenne* R. 229*a*; Einw. d. Salze auf Chlorhydrine *P. v. Romburgh* R. 393*a*; Verh. geg. Diphenylamin u. Chlorzink *A. Bernthsen* 767*a*; Zers. dch. elektrische Ausströmung *L. Maquenne* R. 1358*a*.
- o*-Ameisensäureäthyläther, Entst. aus Formimidoäther dch. Alkohol *A. Pinner* 356*a*.

- o*-Ameisensäurediamyläthyläther, Entst. aus Formimidoäther dch. Amylalkohol, Eig., Anal. *A. Pinner* 357 a.
- o*-Ameisensäuredimethyläthyläther, Entst. aus Formimidoäther dch. Methylalkohol, Eig., Anal. *A. Pinner* 356 a.
- Amylbenzol, Entst. aus Bromamylbenzol, Eig., Uebf. in Diamylbenzol *F. W. Dajert* R. 2511 b.
- Amid, Unterscheidung von Diamid, Einw. von Zinkäthyl *H. Gal* R. 1367 a.
- Amidine, Entst. aus Formimidoäther *A. Pinner* 1647 a.
- o*-Amidoacetophenon, Entst. aus Acetanilid dch. Chlorzink, Uebf. in Flavanilin *E. Besthorn* u. *O. Fischer* 73 a; in Indigo, Farbwerke, vorm. *Meister, Lucius* u. *Brüning* P. 818 a.
- Amidoazobenzolsulfosäure, Entst., Eig., Salze *J. V. Janovsky* R. 1500 a; 2 isomere, Entst. aus Sulfanilsäure, Eig. *ders.* R. 2516 b.
- Amidoazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Amidohydrazobenzol-*p*-sulfosäure, Eig., Salze *ders.* R. 2515 b.
- o*-Amidobenzaldehyd, Uebf. in Chinolin, α -Phenylchinolin, β -Phenylchinolin, α -Methylchinolin- β -carbonsäure, Oxychinolinmethylketon, Oxychinolinphenylketon *P. Friedländer* u. *C. F. Gohring* 1833 b.
- m*-Amidobenzaldehydchlorhydrat, Entst. aus *m*-Amidobenzaldoxim, Eig., Platinsalz, Anal. od. aus *m*-Nitrobenzaldehyd *S. Gabriel* 1999 b.
- p*-Amidobenzaldehyd, Entst. aus *p*-Amidobenzaldoxim, Eig., Anal., Chlorhydrat, Acetverbindung, Uebf. in Acetamidobenzaldoxim *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2003 b.
- m*-Amidobenzaldoxim, Entst. aus *m*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal., Platinsalz, Uebf. in *m*-Amidobenzaldehyd *S. Gabriel* 1999 b.
- p*-Amidobenzaldoxim, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Amidobenzaldehyd *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2001 b.
- m*-Amidobenzamid, Entst. aus *m*-Nitrobenzoesäure, Verh. geg. Aldehyde, Uebf. in Aethylidenamidobenzamid, Salicylamidobenzamid, Isatamidobenzamid, Phtalamidobenzamid *H. Schiff* R. 1232 a.
- Amidobenzanilid, Entst. aus Amidobenzoësäure, Schmp., Verh. geg. Furfurol, Uebf. in Amidobenzozid, Phtalamidobenzanilid *A. Piatti* 1321 a.
- m*-Amidobenzoësäure, Verh. im Thierkörper *E. Salkowsky* R. 574 a.
- Amidobenzoësäurepercyanid, s. a. *P. Griess* 336 a.
- Amidobenzozid, Entst. aus Amidobenzanilid, Eig. *A. Piatti* 1321 a.
- p*-Amidobenzolazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Nitrobenzolazobenzol-*p*-sulfosäure, Eig., Anal., Salze *J. V. Janovsky* 1488 a.
- m*-Amidobenzolsulfamid, Uebf. in *m*-Chlorbenzolsulfamid *H. Limpriecht* R. 2924 b.
- p*-Amidobenzylsulfosäure, Entst. aus Nitrobenzylsulfosäure, Salze, Uebf. in Oxybenzylsulfosäure, Brombenzylsulfosäure, Azobenzyl-disulfosäure *G. Mohr* R. 2925 b.
- Amido-*i*-butylbenzol, Entst. aus Anilin dch. *i*-Butylalkohol u. Phosphorsäure, Ident. *E. Louis* 114 a.
- Amidocarboxamidonitrophenol, Const. *F. A. Kalckhoff* 1829 b.
- p*-Amidochinolin, Entst. aus *p*-Nitrochinolin, Eig., Anal., Salze *W. La Coste* 670 a.
- β -Amidochinolin, Entst. a. β -Oxychinolin dch. Chlorzinkammoniak, Eig. *C. Riemerschmid* 725 a.
- p*-Amidodimethylanilin, Darst. zum Nachweis von Schwefelwasserstoff *E. Fischer* 2235 b.

- p*-Amidodiphensäure, Entst. aus Nitrodiphensäure, Chlorhydrat, Uebf. in Amidofluoren *J. Strasburger* 2347*b*.
- o*-Amidophenol, Uebf. in *o*-Oxyphenylcarbamid *F. A. Kalckhoff* 374*a*; Uebf. in Pseudosenföl *ders.* 1825*b*; Uebf. in Anhydro-*o*-amidophenol-acetessigäther *deh.* Acetessigäther *A. Hantsch* 1949*b*; Uebf. in Oxycinaldin *deh.* *o*-Nitrophenol, Milchsäure u. Schwefelsäure *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2010*b*; Uebf. in Hydrazinphenolsulfosäure *H. Reisenegger* *R.* 3066*b*.
- p*-Amidophenol, Uebf. in *p*-Oxyphenylthiocarbamid, *p*-Oxyphenylcarbamid, *p*-Oxythiocarbanilid *F. Kalckhoff* 376*a*; Uebf. in *p*-Hydrazinsulfosäure *H. Reisenegger* *R.* 3066*b*.
- p*-Amidophenoldisulfosäure, Entst. aus Oxyazobenzoltrisulfosäure, Eig., Salze, Uebf. in Hydrochinondisulfosäure *H. Wilsing* *R.* 240*a*.
- p*-Amidophenylalanin, Entst. aus Dinitrozimmtsäureäther, Eig. *P. Friedländer* u. *J. Mühly* 848*a*, 852*a*; Entst. aus *p*-Nitrophenylalanin, Eig., Salze, Uebf. in *p*-Oxyphenylmilchsäure *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* *R.* 2680*b*.
- p*-Amidophenylamphinitril, Entsteh. aus Dinitrozimmtsäureäther *deh.* Reduktion, Eig., Anal., Acetylderiv., Dibromderiv., Einw. von salpetriger Säure *P. Friedländer* und *J. Mühly* 1023*a*.
- Amidophenylbenzylcocoyamin, Entst. aus Cyanamidophenylbenzylcocoyamin durch *p*-Phenylendiamin, Eig., Chlorhydrat *P. Griess* 338*a*.
- m*-Amidophenyllessigsäure, Entst. aus *m*-Nitrophenyllessigsäure, Eig., Anal. *S. Gabriel* u. *O. Borgmann* 2065*b*.
- p*-Amidophenylmilchsäure, Entst., Eig. *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* *R.* 2680*b*.
- o*-Amidophenylpropionsäure, Darst. aus *o*-Nitrosäure, Uebf. in Oxycinnolincarbonsäure, Oxycinnolin *W. v. Richter* 679*a*.
- Amidopropenylbenzoesäure, Entst., Eig., Anal., Salze, Acetylderiv. *O. Widmann* 2572*b*.
- p*-Amidopropylbenzol, Entst. aus Anilin *deh.* Propylalkohol u. Chlorzink, Eig., Salze, Acetylverbindung, Benzoylverbind., Uebf. in Propylphenol, Jodpropylbenzol *E. Louis* 105*a*.
- Amido-*i*-propylbenzol, Entsteh. aus Anilin *deh.* *i*-Propylalkohol u. Chlorzink, Eig., Anal., Salze, Acetyl-, Benzoylverb., Uebf. in Jod-*i*-propylbenzol *E. Louis* 111*a*.
- Amidoresorcin, Entst. aus Nitrosoresorcin, Eig. *A. Fèvre* *R.* 101*a*; Entst. aus Benzolazoresorcin *R. Meyer* u. *H. Kreis* 1330*a*.
- Amidoresorcinsulfosäure, Entst., Eig., Salze *K. Hazura* *R.* 2516*b*.
- α-m*-Amidosalicylsäure, Entsteh. aus Nitrosalicylsäure, Benzoylderiv. *C. W. Dabney* *R.* 1498*a*.
- p*-Amidodiphenylmethan, Entst. aus *p*-Nitrodiphenylmethan, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Benzylphenol *A. Basler* 2718*b*.
- p*-Amidofluoron, Entstehung aus *p*-Amidodiphensäure *J. Strasburger* 2347*b*.
- Amidohydrazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Nitrozobenzol-*p*-sulfosäure *J. v. Janovsky* *R.* 2515*b*.
- Amido-*o*-methylantracendihydrür, Entst. aus Amido-*o*-methylantrachinon, Eig., Anal., Acetylderiv. *H. Römer* 1633*a*.
- Amidomethylantrachinon, Entsteh. aus Nitromethylantrachinon, Eig., Anal., Acetylderiv., Uebf. in Oxymethylantrachinon *H. Römer* u. *W. Link* 698*a*; Uebf. in Amidomethylantranol *dies.* 703*a*.

- Amido-*o*-methylantrachinon, Uebf. in Amidomethylantracendihydrür *H. Römer* 1638*a*.
- Amidomethylantranol, Entsteh. aus Amidomethylantrachinon, Eig., Anal., Acetylverb. *H. Römer* u. *W. Link* 703*a*.
- Amidonitrobenzylsulfosäure, Entst., Eig., Salze *G. Mohr* *R.* 2926*b*.
- Amidooxycampher, Entsteh. aus Nitrooxycampher, Eig., Salze *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* *R.* 2525*b*.
- Amidooxyhomobenzophenon, Entst. aus Rosanilin dch. Wasser, Eig., Anal., Benzoylderivat *C. Liebermann* 1930*b*.
- Amidooxypropylbenzoesäure, Entst., Eig., Acetylderiv. *O. Wilmann* 2570*b*; Uebf. in Methylcumazonsäure, Aethylcumazonsäure, Phenylcumazonsäure *ders.* 2577*b*.
- m*-Amidotoluylsäure, Benzoylverb., Entst. aus *m*-*i*-Cymidin *W. Kelbe* u. *C. Warth* *R.* 2923*b*.
- Amidoxylenol, Entst. aus Nitroxylenol *F. Pfaff* 616*a*; Entst. aus Nitroxylenol, Eig., Anal., Chlorhydrat, Uebf. in Dioxyxylo (Xylorcin) *ders.* 1137*a*.
- Amido-*m*-xylolsulfosäure, Entsteh. aus Xylidin, Ident., Uebf. in Azoxyloldisulfosäure *O. Jacobsen* u. *H. Ledderboge* 193*a*.
- Ammoniak-Gehalt in Schnee- und Regenwasser d. Alpen *Civiale* *R.* 87*a*; Behandlung — haltiger Lösungen *A. M. Dougall* *P.* 96*a*; Apparat z. Best. im Trinkwasser *C. R. C. Tichborne* *R.* 259*a*; Darst. aus Hohofengasen u. anderen Gasen *G. Chapman* *P.* 266*a*; quant. Best. volum. *N. Menshutkin* 321*a*; Darst. aus Steinkohle, Schiefer *W. Young* *P.* 580*a*; Spez. Gewicht der Lösungen *G. Lunge* *R.* 777*a*; Darst. aus Stickstoff *L. Mond* *P.* 979*a*; Verbrennung in Sauerstoff *A. Tschirikow* *R.* 1213*a*; Dest. *C. H. Schneider* *P.* 1245*a*; Darst. neben Knochenkohle *H.* und *E. Castner* *P.* 1245*a*; Darst. aus Hohofengasen *F. J. Bolton* u. *J. A. Wanklyn* *P.* 1398*a*; Gew. bei Koksbereitung *P. Hornig* *P.* 1398*a*; Gew. aus Kohle *H. Aitken* *P.* 1515*a*; Darst. aus Gaswasser *H. Bower* *P.* 1692*a*; Darst. aus Harn u. Exkrementen *J. P. Rickmann* u. *J. B. Thompson* *P.* 1890*b*; Uebf. in Salpetrigsäure dch. Wasserstoffhyperoxyd *F. Hoppe-Seyler* 1921*b*; Elektrolyse m. Kohlelektroden *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* *R.* 2276*b*; Nachweis d. Gases dch. Mercuronitrat *H. Hager* *R.* 2319*b*; Darst. aus bituminösem Schiefer *L. Playfair* u. *D. Urquhart* *P.* 2537*b*; Isolirung von Pyridin aus käuflichem — *H. Ost* *R.* 2681*b*; Darst. aus d. Alkohol d. Melasso-Entzuckerungsfabriken *H. Steffens* *P.* 2701*b*; Best. in Pflanzensäften u. Extrakten *E. Bosshard* *R.* 2774*b*; Darst. aus d. Alkohol d. Melasse-Entzuckerungsfabriken *ders.* *P.* 2779*b*; Nichtbildung aus Stickstoff u. Wasserstoff nach Stillingfleet *Johnson* *H. Brereton Baker* *R.* 2913*b*.
- Ammoniakwasser, Verarbeitung d. Gase *P. Spence* *P.* 816*a*; transportabler Kessel zur Verarbeitung *F. Gerold* u. *M. Vachert* *P.* 1245*a*; Verarb. auf Eisenferrocyanid *H. Bower* *P.* 1692*a*.
- Amidostearinsäure, Entsteh. aus faulendem Fleisch *A. Gautier* u. *A. Étard* *R.* 2526*b*, 2527*b*.
- Amidotoluoldisulfosäure, Entst., Eig., *O. Kornatzki* *R.* 2922*b*.
- o*-Amidotoluolsulfamid, Uebf. in *o*-Chlortoluolsulfamid *H. Limpricht* *R.* 2925*b*.
- p*-Amidotoluol-*p*-sulfamid, Uebf. in *p*-Chlortoluol-*p*-sulfamid *ders.* *R.* 2925*b*.
- o*-Amidotoluol-*p*-sulfinsäure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Oxäthyltoluolsulfonsäure, Toluolsulfamin *ders.* *R.* 3069*b*.

- p*-Amidotoluol-*o*-sulfinsäure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in *p*-Bromtoluol-*o*-sulfosäure, Oxytoluolsulfosäure, Toluolsulfamin *ders.* R. 3063 *b*.
- o*-Amidotoluol-*p*-thiosulfosäure Entst. aus *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid, Eig., Salze, Uebf. in Amidotoluolsulfinsäure *ders.* R. 3069 *b*.
- p*-Amidotoluol-*o*-thiosulfosäure Entst. aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfochlorid, Eig., Salze, Uebf. in Amidotoluolsulfinsäure *ders.* R. 3068 *b*.
- Amido-*m*-toluylsäure, Darst., Uebf. in Diazo-*m*-toluylsäure, Aethoxy-*m*-toluylsäure *P. H. Braun* R. 570 *a*.
- α -Amido-*o*-toluylsäure, Entsteh. aus α -Nitro-*o*-toluylsäure, Eig., Uebf. in *o*-Homo-*m*-oxybenzoesäure *O. Jacobsen* u. *F. Wiers* 1959 *b*.
- β -Amido-*o*-toluylsäure, Entsteh. aus β -Nitro-*o*-toluylsäure, Eigensch., Uebf. in *p*-Homo-*m*-oxybenzoesäure *dies.* 1959 *b*.
- Ammoniumcarbonat, spezifisches Gewicht der Lösungen *G. Lunge* R. 778 *a*.
- Ammonochelidonsäure, Ident. mit Oxypyridindicarbonsäure; Uebf. in Oxypyridin, Bibromoxypyridin *A. Lieben* u. *L. Haitinger* 1961 *a*.
- Ammoniumnitrat, Zersetzung *V. H. Veley* R. 2489 *b*.
- Ammoniumsulfhydrat, Dissociat. bei Vergasung *Isambert* R. 220 *a*.
- Ammoniumsulfid, Verh. geg. Metalle der Schwefelammoniumgruppe als pyrophosphorsaure Doppelsalze *G. Buchner* R. 1359 *a*.
- Amphibol von Szarvaskő bei Erlau, quantit. Analyse *A. Kalczinsky* R. 579 *a*.
- Amygdalin, Verh. während der Keimung der bitteren Mandeln *A. Jorissen* R. 2683 *b*.
- i*-Amylaldoxim, Entst. aus *i*-Amylaldehyd deh. Hydroxylamin Eig., Anal. *J. Petraczek* 829 *a*.
- Amylalkohol, Uebf. in Di-*i*-amyl *B. Lachowicz* R. 2662 *b*; Einfl. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom — derivirenden Methane *F. Just* R. 2664 *b*.
- i*-Amylallylamin, Entst. aus Allylamin; Eig.; Platinsalze; Uebf. in Oxypropyl-*i*-amylamin *C. Liebermann* u. *C. Paal* 531 *a*.
- Amylbenzol, Entst. aus Benzotrichlorid deh. Zinkäthyl *F. W. Diefert* R. 965 *a*; Entst. aus Benzylidenchlorid deh. Zinkäthyl; Eig.; Uebf. in Bromamylbenzol *ders.* R. 2510 *b*.
- norm*-Amylbenzol, Entst. aus Benzylbromid deh. *norm*-Butylbromid, Uebf. in Phenylamylon *J. Schramm* R. 2296 *b*.
- i*-Amylbenzol, Uebf. in Phenyl-*i*-amylon *ders.* R. 2296 *b*.
- Amylchlorid, Uebf. in Amyljodid *P. v. Romburgh* R. 392 *a*.
- i*-Amylen, Uebf. in *i*-Pimelinsäure *A. Bauer* R. 1871 *b*.
- Amylenoxyd, s. a. Trimethyläthylenoxyd, s. a. *E. Nügeli* 2983 *b*.
- i*-Amylessigsäure, Entst. a. Natriumacetat, Natrium-*i*-amylat und Kohlenoxyd Eig., Salze. Aether, Ident. m. *i*-Oenanthylsäure *W. Pötsch* R. 1369 *a*.
- Amyljodid, Entst. aus Amylchlorid deh. Calciumjodid *P. v. Romburgh* R. 392 *a*.
- Andromeda Japonica, Thunberg. Gehalt an giftigem Bestandtheil, Asebotoxin *Eijkmann* R. 86 *a*.
- Andromedotoxin, Alkaloid aus Andromeda Japonica, Eig. *J. Eijkmann* R. 429 *a*; Darst. aus Blättern von Andromeda Japonica, Eig. *P. C. Plugge* R. 798 *a*.
- Angelica archangelica, Aetherisches Oel der Wurzeln *L. Naudin* R. 1382 *a*.
- Angelikaöl, Verh. b. Destill. *ders.* R. 799 *a*. R. 1503 *a*.

- Angusturarinde, Isolierung v. Ousparin, Gulipen Körner u. C. Böhlinger *R.* 2305*b*.
- Anhydrit, Löslichkeit in geschmolz. Chloriden *A. Gorgeu R.* 1859*b*.
- Anhydromidooxalytoluid-säure, Entst. aus Diamidotoluol, Chlorid *O. Hinsberg* 1524*a*.
- Anhydro-*o*-amidophenolacetessigäther, Entst. aus *o*-Amidophenol deh. Acetessigäther, Eig., Anal., Kaliumverbindung, Uebf. in *o*-Trimethylphenol ammonium jodid *A. Hantzsch* 1949*b*.
- o*-Anhydrobenzamidophenol, Uebf. in *o*-Benzamidophenol *W. Böttcher* 681*a*.
- Anhydrodi-pyrogallopropion-säure, Entst., Eig., Anal., Acetyl-deriv., Bromprodukt *C. Böttinger* 2410*b*.
- Anhydro- β -*i*-nitroso propionbenzoësäure, Entst. aus Benzoyl-essigsäure deh. Hydroxylamin, Eig., Anal.; Uebf. in Anhydrophenyl-methylacetoxim-*o*-carbonsäure *S. Gabriel* 1994*b*.
- Anhydrophenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure, Entst. aus Acetophenoncarbonsäureäther deh. Hydroxylamin, od. aus Anhydro- β -*i*-nitroso-propionbenzoësäure, Eig., Anal., Dibromderivat *S. Gabriel* 1995*b*.
- Anilbrenztraubensäure, Entst., Uebf. in Anilavitoninsäure, Bromderivat *C. Böttinger* 1924*b*.
- Anilide, Zersetzung durch Säuren *W. Ostwald R.* 77*a*.
- Anilidoäthoxytoluchinonanilid, Entst., Eig. *D. v. Hagen u. T. Zincke* 1560*a*.
- Anilidocarbamidophenol, Entst. aus Thiocarbamidophenol, Eig., Anal. *F. A. Kalckhoff* 1826*b*.
- Anilidomethoxytoluchinonanilid, Entst., Eig. *D. v. Hagen und T. Zincke* 1561*a*.
- Anilidooxytoluchinon, Entst. aus Dianilidotoluchinon, Eig., Uebf. in Dioxytoluchinon *dies.* 1561*a*.
- Anilidotoluchinon, Entst., Eig. *dies.* 1559*a*.
- Anilin, Darst. aus Nitrobenzol deh. Elektrizität *E. D. Kendall P.* 96*a*; Uebf. in *p*-Amidopropylbenzol, Propyl-*p*-amidopropylbenzol deh. Propylalkohol und Chlorzink *E. Louis* 105*a*; in *p*-Amido-*i*-propylbenzol deh. *i*-Propylalkohol und Chlorzink *ders.* 111*a*; in Amido-*i*-butylbenzol deh. *i*-Butylalkohol u. Phosphorsäure *ders.* 114*a*; Bromhydrat u. Jodhydrat *W. Stüdel* 28*a*; quant. Best., volumetrisch *N. Menschutkin* 316*a*; Uebf. in Phenylbenzglycoeyamin deh. Cyancarbidamidobenzoësäure *P. Griess* 336*a*; Darst. aus Nitrobenzol deh. Ammoniak u. Schwefelkohlenstoff *M. Arnu R.* 418*a*; Uebf. in Safranin *R. Nietzki* 464*a*; Uebf. in Dianilidophosphorhydrat durch Phosphortrichlorid *L. Jackson u. A. Menke R.* 569*a*; Verh. gegen Dibromnaphthol *R. Meldola R.* 571*a*; Uebf. in Hydrochinon deh. Kaliumbichromat *A. Seyda* 687*a*; Uebf. in Skatol deh. Glycerin u. Chlorzink *O. Fischer u. L. German* 710*a*; Uebf. in Aethylanilin u. Diäthylanilin *W. Stüdel P.* 816*a*; Uebf. in Phenylehinolin deh. Nitrobenzol u. Zimmtaldehyd *E. Grimaux R.* 967*a*; Trennung von *o*-Toluidin *L. Levy P.* 980*a*; Einw. von Chloressigester, α -Brompropionsäureester, β -Chlor- α -hydroxypropionsäureester *C. A. Bischoff* 1047*a*; Verh. gegen Aethyldichloramin *A. Pierson u. K. Heumann* 1049*a*; Uebf. in Acetanilid deh. Acetamid, in Propionanilid, Butyranilid, Valerianilid Capronanilid *W. Kelbe* 1199*a*; Einw. auf *p*-Nitrobenzaldehyd, *E. Renouf* 1301*a*; auf *o*-Nitrobenzaldehyd *ders.* 1304*a*; Einw. auf Salicylaldehyd *ders.* 1307*a*; Verh. gegen Phenol

- R. S. Dale* u. *Schorlemmer* *R.* 1378*a*;
Uebersf. in Anilbrenztraubensäure
C. Böttinger 1924*b*; Uebersf. in Chin-
aldin durch Nitrobenzol, Milchsäure
u. Schwefelsäure *O. Wallack* u. *M.*
Wüsten 2007*b*; Löslichkeit in Anilin-
chlorhydrat *A. Lidow* *R.* 2297*b*;
Uebersf. in Chinaldin dch. Paraldehyd
O. Doebner u. *W. v. Miller* 2465*b*;
Uebersf. in Oxymethylchinolin, Chin-
aldin dch. Acetessigäther *L. Knorr*
2598*b*; Uebersf. in Chinaldin dch. Al-
dehyd *G. Schults* 2600*b*; Uebersf. in
Isatin, Indigo *P. Meyer* *P.* 2942*b*;
Uebersf. in Phenylhydrazin dch. Na-
triumnitrit u. Zinnchlorür *V. Meyer*
u. *M. T. Lecco* 2976*b*.
- Anilinsulfosäure, Uebersf. in Azo-
farben *C. Girard* und *A. Pabst*
R. 795*a*.
- Aniluvitoninsäure, Entsteht. aus
Anilbrenztraubensäure *C. Böttinger*
1925*b*; Salze, Uebersf. in Methylchino-
lin *C. Böttinger* 2367*b*.
- Anisaldehyd, Uebersf. in Anisylme-
thylketon *V. Oliveri* *R.* 1880*b*; Uebersf.
in Anisaldoxim *B. Westenberg* 2993*b*.
- Anisaldoxim, Entst. aus Anisal-
dehyd, Eig., Anal. *ders.* 2993*b*.
- m*-Anisidin, Entst. aus *m*-Nitranisol,
Eig., Anal., Chlorhydrat, Entst. aus
Brom-*m*-nitrophenol durch Reduk-
tion *F. Pfaff* 614*a*; Entstehung aus
Bromnitranisol *ders.* 1139*a*.
- Anisol, Darst. dch. Aetherschwefel-
säure *H. Kolbe* *R.* 1498*a*.
- Anisylmethylketon, Entst. a. Anis-
aldehyd, Eig. *V. Oliveri* *R.* 1880*b*.
- Anomale Reaktionen *G. Meyer*
1439*a*.
- Anstrichmasse, wasserdicht, für
Steine, Verputz, Pappe, Darst. aus
Thonerdepalmitat und Colophonium
dch. Natronlauge *G. Gehring* *P.* 582*a*;
aus Zinksilikat u. Leinöl *Q. van Gelder*
P. 983*a*; Darst. von wetterfesten
Mauern *E. G. Thenn* *P.* 3081*b*.
- Anthracen, Entst. aus Benzol dch.
Acetylentetradibromid u. Aluminium-
chlorid *R. Anschütz* u. *F. Eltsbacher*
623*a*; Entst. aus Benzyläthyläther
dch. Phosphorsäureanhydrid *O. Hen-
zold* *R.* 2309*b*; Darst. aus Harz
(Reton) *R. Irvine* *P.* 2698*b*.
- Anthracencarbonsäure, Entsteht.
aus Methylanthrachinon, Eig., Aether,
Chlorid, Amid; Uebersf. in Anthracen-
tetra- und Hexa-hydrür-carbonsäure
E. Börnstein 2609*b*.
- Anthrachinon, Uebersf. in Di-*o*-nitro-
anthrachinon, Di-*o*-amidoanthra-
chinon *H. Roemer* 363*a*; Reinigung
J. Brünner *P.* 1246*a*; Uebersf. in Iso-
nitrosoderiv. durch Hydroxylamin
H. Goldschmidt 2179*b*.
- Anthrachinoncarbonsäure, Darst.
aus Methylanthrachinon dch. Kalium-
bichromat u. Schwefelsäure, Uebersf. in
Anthracencarbonsäure *E. Börnstein*
2609*b*.
- Anthrachinon-*a*-disulfosäure,
Uebersf. in Nitro-, Hydrochinoderiv.
C. Claus u. *E. Schneider* 907*a*.
- Anthramin, Uebersf. in Dianthramin,
Dimethylanthramin, Methenylanthra-
minamidin, Formanthramin *A. Bollert*
1636*a*.
- Anthranil, Uebersf. in Anthranilcarbou-
säure, Benzoylanthranil, Const. *P.*
Friedländer u. *S. Wiegand* 2227*b*.
- Anthranilcarbonsäure, Entst. aus
Anthranil durch Chlorkohlensäure-
äther, Eig., Anal., Uebersf. in Anthra-
nilsäure *ders.* 2227*b*.
- Anthranilsäure, Entst. aus Anthra-
nilcarbonsäure *ders.* 2228*b*.
- Anthrarufin, Entst. aus Di-*o*-nitro-
anthrachinon *H. Roemer* 369*a*.
- Anthrol, Anw. zu Azofarbstoffen
Aktiengesellsch. für Anilinfabrikation
P. 449*a*.
- Anthrolsulfosäure, Anw. zu Azo-
farbstoffen *ders.* 449*a*.
- Anthroxanaldehyd, Entsteht. aus
o-Nitrophenyloxyacrylsäure, Eigen-

- schaffen, Anal., Uebf. in Anthroxansäure *A. Schillinger* und *S. Wielig* 2222*b*.
- Anthroxansäure, Entst. aus Anthroxanaldehyd, Eig., Anal., Const. dies. 2224*b*.
- Antimon, maassanalytische Bestimm. *F. Weil* R. 261*a*; Best. im Vacuum *A. Schuller* R. 771*a*; Verh. gegen Schwefel unter Druck *W. Spring* 1002*a*; Röstung von Erzen mit Gehalt an — *F. M. Lyte* P. 1514*a*; Verbindungen, welche zwei Halogene enthalten *R. W. Atkinson* R. 1677*a*; Atomgewicht *J. Bongartz* 1942*b*.
- Antimonoxyd, Bildungswärme *J. Thomsen* 41*a*.
- Antimonpentachlorid, Bildungswärme *ders.* 40*a*.
- Antimonpentajodid, Entsteh. aus Antimon dch. Jod; Eigensch. *J. H. Pendleton* R. 2496*b*.
- Antimonpentasulfid, Schwefelbestimmung durch Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* u. *O. Bauer* 1069*a*.
- Antimonsäure, Bildungswärme *J. Thomsen* 41*a*.
- Antimonsulfid, Entst. aus Antimon u. Schwefel dch. Druck *W. Spring* 1002*a*.
- Antimontrichlorid, Bildungswärme *J. Thomsen* 39*a*.
- Antimontrisulfid, Schwefelbest. durch Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* und *O. Bauer* 1070*a*; in wasserlöslicher Form als Colloïdsubstanz *H. Schulze* R. 1361*a*.
- Antimonwasserstoff, Einw. auf Silbernitrat *T. Poleck* u. *K. Thümmel* 2444*b*.
- Antisepticum, Flüssigkeiten, welche essigsäure und Ameisensäure Thonerde enthalten *E. Glanz* P. 448*a*; zur Conservirung von Fleisch dch. Aepfelsäure und Borsäure *F. Artemini* P. 583*a*; Antibakterid *C. Aschmann* P. 2780*b*.
- Apatit; gebromter, Darst. *A. Dille* R. 957*a*; jodirter *ders.* R. 1865*a*; Zus. *J. A. Voelcker* 2460*b*.
- Apocohicofo *S. Zeisel* R. 968*a*.
- Apocynum cannabinum, Bestandtheile *O. Schmiedeberg* R. 255*a*.
- Apparat zur Best. des specifischen Gewichts pulverförmiger Körper *E. Wiedemann* R. 218*a*; Spritzflasche für heisses Wasser *E. Borgmann* R. 219*a*; Bürette für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen *K. Abraham* R. 258*a*; Scheidetrichter u. Fettbestimmungsapparat *Gawalovsky* R. 258*a*; zur Best. von Ammoniak im Trinkwasser *C. R. C. Tichborne* R. 259*a*; zur Best. des Stickstoffs und der Kohlensäure bei constantem Volumen *K. Sondén* R. 259*a*; Best. des Stickoxyd und Salpetersäure *C. Böhmer* R. 260*a*; Barometer *O. Braun* P. 267*a*; Thermometer für hohe u. niedrige Temperaturen *P. Schoop* P. 267*a*; zur Filtration von Wasser *P. Fliessbach* P. 451*a*; zur Best. des Volumens eines Gases unter normalen Bedingungen, gemessen unter gewöhnlichen Bedingungen *A. G. V. Harcourt* P. 583*a*; Dampflichtbest. *D. Mendelejew* R. 774*a*; zur continuirlichen Auslaugung *Zeitser Eisen-giesserei und Maschinenbau-Aktiengesellsch.* P. 819*a*; z. Bestimm. des specifischen Gewichts *W. W. J. Nicol* R. 952*a*; Liebig'scher Kühler, Aenderung *W. A. Shenstone* R. 952*a*; Zur Best. des Schwefels in Schwefelwasserstoff entwickelnden Körpern dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* und *O. Bauer* 1069*a*; Luftbad *L. Meyer* 1087*a*; zur Beobachtung und Messung der Sauerstoffausscheidung grüner Gewächse *T. Weyl* R. 1108*a*; zur Best. der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen *Plimpton* und *Graves* R. 1111*a*; Staffeleessigbilder *R. Heng-*

- stenberg *P.* 1122 *a*; zum Verbrennen von Ammoniak in Sauerstoff *A. Tschirikow R.* 1213 *a*; zur Dampfdichtebestimm. *R. Pawlewski* 1293 *a*; Hahn für Standflaschen mit destillirtem Wasser, Aspiratoren *J. Sobieczky R.* 1357 *a*; zur fraktionirten Destillation unter vermind. Druck *L. T. Thorne* 1327 *a*; zur Extraktion *J. West-Knight R.* 1357 *a*; Wasserbad für constante Temperaturen *W. W. J. Nicol R.* 1357; zur Best. des Schwefels im Leuchtgas *T. Poleck R.* 1390 *a*; Barometer *G. F. Schlegelmilch P.* 1401 *a*; zur Gasanalyse in der Vorlesung *A. Ladenburg* 1478 *a*; Pyknometer *G. W. A. Kahlbaum R.* 1491 *a*; Gasometer *L. G. de Saint-Martin R.* 1491 *a*; zur Maassanalyse *B. Kohlmann R.* 1689 *a*; Trockenteller für Braunkohle, Darstellung aus Chamotte *Zeitzer Eisen-giesserei und Maschinenbau - Aktiengesellsch. P.* 1693 *a*; neues Siederohr zur fraktionirten Destill. *C. Winsinger* 2640 *b*; zur Dest. im Vacuum *H. Mc. Leed R.* 2485 *b*; zur Best. der Lichtintensität durch Jodstickstoff *A. Guyard R.* 2490 *a*; zur Verzuckerung der Stärke *F. Allihn R.* 2913 *b*; Temperatur - Regulator *W. T. Richmond R.* 2913 *b*; Abdampfrichter *V. Meyer P.* 3000 *b*; zur Extraktion *A. Gawalowski R.* 3058 *b*; Exsiccatoren - Aufsatz *P. Julius R.* 3058 *b*; Ureometer *W. H. Greene R.* 3058 *b*; Heizbarer Saugtrichter, Kühlung von Sublimationsflächen *R. Richter R.* 3058 *b*; zur Salpetersäurebest. nach Schlösing *Wildt R.* 3074 *b*.
- Arbutin, Schmp. *H. Schiff R.* 800 *a*; Zus. *J. Habermann R.* 2686 *b*.
- Arsen, Verbindung mit Metallen dch. Druck *W. Spring* 324 *a*; Nachweis in Verbrauchsgegenständen *H. Fleck R.* 437 *a*; Destillat. im Vacuum *A. Schuller R.* 771 *a*; Reinigung d. Salzsäure durch Destill. *R. Bensemann R.* 779 *a*; allotropisches *R. Engel R.* 954 *a*; Uebf. in Arsenwasserstoff und arsenige Säure durch Wasser *C. F. Cross u. A. F. Higgin* 1198 *a*; volumetrische Bestimm. *L. Mc. Cay R.* 2317 *b*; *O. J. Trost R.* 2530 *b*; *H. Low R.* 2530 *b*; Vorkommen im Glase *W. Fresenius R.* 2938 *b*; Nichtentfernung aus Schwefelwasserstoff nach Lenz'scher Methode *R. Otto* 2947 *b*.
- Arsenigsäure, Einw. v. Jodmethyl auf Natriumsalz *G. Meyer* 1440 *a*; Uebf. in Arsensäure durch Platinschwarz *E. Mulder R.* 1492 *a*.
- Arsenpentajodid, Entst., Fig. *B. E. Sloan R.* 223 *a*.
- Arsensäure, Natriumsalz, Verh. geg. Oxalsäure *W. A. H. Naylor R.* 223 *a*; Nachweis dch. Silberreaktion *E. Salkowski R.* 575 *a*; Ammoniaksalze *H. Hager R.* 2279 *b*.
- Arsensulfid, Verh. geg. Wasser *C. Z. Cross u. A. F. Higgin* 1198 *a*.
- Arsenrichlorid, Bildungswärme *J. Thomsen* 38 *a*; Löslichkeit für Jod *J. W. Mallet R.* 224 *a*.
- Arsentrisulfid, quantitative Uebf. in Arsensäure dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen u. O. Bauer* 1067 *a*.
- Arsenwasserstoff, Vergiftung *E. Stadelmann R.* 255 *a*; Einwirk. auf Silbernitrat *T. Poleck u. K. Thümmel* 2438 *b*; Einw. auf Silbernitrat *R. Otto R.* 2760 *b*.
- Asbest-Metallgewebe, Darst. anstatt Filterpresstücher *Gottschalk u. Co. P.* 819 *a*.
- Asebotin, Isolirung aus *Andromeda Japonica* Thunb. *J. F. Eijkman R.* 2769 *b*.
- Asebotoxin, giftiger Bestandtheil von *Andromeda Japonica*, Thunberg *Eijkman R.* 86 *a*.
- Asparagin, Uebf. in Asparaginsäure *B. Schulze R.* 1872 *b*; Nachweis in

- Pflanzensäften u. Extrakten *ders.* R. 2776*b*.
- Asphalt von Judaea, Unters. *B. De-luchanal* R. 2534*b*.
- Asphaltmastix, Darstellung dch. Wollfettschlammkuchen *C. Lortzing* P. 2780*b*.
- Asphaltstein, Darst. aus Gips (hoch erhitzt), Mineralöl und Asphalt *C. Brasche* u. *L. Mitgau* P. 581*a*.
- Atmosphäre, Gesamtgehalt an Kohlensäure *E. H. Cooke* R. 219*a*; *J. Leconte* R. 219*a*.
- Atome, Unbeweglichkeit im Molekül *L. Boltzmann* R. 772*a*.
- Atomgewicht, Wechsel *A. Routlerow* R. 1212*a*; — des Didyms *P. T. Clève* R. 1212*a*; (Prout'sche Hypothese) *M. Gruber* R. 1669*a*.
- Atomieität, verschiedenartige der Elemente *C. W. Blomstrand* 183*a*.
- Atomumlagerungen im Molekül *A. Michael* R. 2662*b*.
- Atomvolumen, Bez. zu Affinität *F. Donath* u. *J. Mayrhofer* 1588*a*.
- Atroglycerinsäure, Entst. aus Benzoylcarbinol *J. Püchl* u. *F. Blümlein* 1291*a*.
- Atropin, Uebf. in Hydroopotropin *L. Pesci* R. 244*a*; s. a. *A. Ladenburg* R. 1238*a*.
- Aurin, Entst. aus Phenol dch. Chlorpikrin u. Aluminiumchlorid *K. Ells* 1275*a*; Entst. von Orthooxalsäureäther bei Fabrikation *A. Claparède* u. *W. Smith* R. 2517*b*.
- m*-Azoacetanilid, Entst. aus *m*-Nitracetanilid *W. G. Mixer* R. 1497*a*.
- p*-Azoanilin, Entst. aus *p*-Nitracetanilid, Eig., Salze, Acetylderivate *ders.* R. 2927*b*.
- Azobenzil, Schmp., Dampfdichte, Const. *F. R. Japp* 2638*b*.
- Azo-*m*-benzoësäure-*m*-phenylendiaminbenzol, Entst. aus Chrysoïdin dch. Diazobenzoësäure, Eig., *P. Griess* 2032*b*.
- Azobenzol, Darst. u. Methode von *Klinger N. Molschanowsky* R. 81*a*; Entst. aus Hydräzobenzol durch Aethylchloramin *A. Pierson* u. *K. Heumann* 1049*a*.
- α -Azobenzoldisulfosäure, Const. *P. Rodatz* R. 237*a*.
- β -Azobenzoldisulfosäure, Const. *ders.* R. 237*a*.
- Azobenzol-*m*-phenylendiamin, s. a. Chrysoïdin.
- Azobenzolphenylendiaminbenzol), Entst. aus Chrysoïdin dch. Diazobenzol, Eig., Salze *P. Griess* 2028*b*.
- α -Azobenzol-*m*-phenylendiamin-*p*-toluol, Entst. aus Azo-*p*-toluol-*m*-phenylendiamin dch. Diazobenzol, Eig. *ders.* 2029*b*.
- β -Azobenzol-*m*-phenylendiamin-*p*-toluol, Entst. aus Azo-*p*-toluol-*m*-phenylendiamin dch. Diazobenzol, Eig. *ders.* 2029*b*.
- Azobenzolsulfosäure, Uebf. in α - und β -Nitroazobenzolsulfosäure *J. V. Janovsky* R. 1499*a*.
- Azo-*p*-benzolsulfosäurebenzol-*m*-phenylendiamin, Entst. aus *p*-Diazobenzolsulfosäure dch. *m*-Phenylendiamin, Eig., Kaliumsalz *ders.* 2035*b*.
- Azo-*p*-benzolsulfosäurebenzoltoluylendiamin, Entst. a. Diazobenzolsulfosäure dch. Toluylendiamin, Eig. *ders.* 2035*b*.
- Azo-*p*-benzolsulfosäure-*m*-phenylendiaminbenzol, Entst. aus Chrysoïdin dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure, Eig., Kaliumsalz *ders.* 2032*b*.
- Azobenzoluid, Entst. aus Nitrobenzotoluid, Eig. *W. G. Mixer* R. 2927*b*.
- p*-Azobenzylidisulfosäure, Entst. aus Amidobenzylsulfosäure, Salze, Sulfochlorid *G. Mohr* R. 2926*b*.
- Azodibenzol-*m*-phenylendiamin, Entst. aus Diazobenzol dch. Phenylendiamin, Eig., Salze *P. Griess* 2033*b*.

- Azodibenzol-*m*-phenylendiaminbenzol, Entst. aus Chrysoidin dch. Diazoazobenzol *ders.* 2036*b*.
- Azodibenzol-*m*-toluylendiamin, Entst. aus Diazoazobenzol dch. *m*-Diamidotoluol, Eig., Sulfurirung *ders.* 2035*b*.
- Azofarben, s. a. Farbstoffe.
- Azoncarbonsäure, Entst. *H. Ost* *R.* 1373*a*.
- Azophenin, Entst. aus Diazoamidobenzol d. Anilin, Zus. *O. N. Witt* u. *E. Thomas* *R.* 1102*a*.
- m*-Azophenylglyoxylsäure, Entst. aus *m*-Nitrophenylglyoxylamid, Eig., Anal., Salze *C. Thompson* 1308*a*.
- Azophthalsäure, Uebf. in Benzidintetracarbonsäureanhydrid *A. Claus* u. *G. Hemmann* 1761*b*.
- p*-Azotoluol, Entst. aus *p*-Toluidin dch. Aethyldichloranilin *A. Pierson* u. *K. Heumann* 1048*a*.
- Azo-*p*-toluol-phenylendiamin, Uebf. in Azobenzol-*m*-phenylendiamin-*p*-toluol durch Diazobenzol *P. Griess* 2029*b*.
- Azo-*p*-toluol-*m*-phenylendiaminbenzol, Entst. aus Chrysoidin dch. *p*-Diazotoluol, Eig. *ders.* 2030*b*.
- Azo-*p*-toluol-*m*-phenylendiamin- β -naphtalin, Entst. aus β -Azonaphtalin-*m*-Phenylendiamin dch. *p*-Diazotoluol, Eig. *ders.* 2031*b*.
- o*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure, Entst. aus Amidotoluolsulfosäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid *O. Kornatzki* *R.* 2922*b*.
- o*-Azotoluoldi-*p*-sulfosäure, Entst. aus Amidotoluoldisulfosäure, Ident. *ders.* 2922*b*.
- p*-Azotoluoldi-*o*-sulfosäure, Entst. aus Amidotoluoldisulfosäure, Ident. *ders.* 2922*b*.
- p*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure, Entst. aus Amidotoluoldisulfosäure, Baryumsalz *ders.* *R.* 2922*b*.
- m*-Azoxyacetanilid, Entst. aus *m*-Nitracetanilid *W. G. Mixer* *R.* 1497*a*.
- p*-Azoxyacetanilid, Entst. aus *p*-Nitracetanilid, Eig., Uebf. in Azoxyanilin *ders.* *R.* 1497*a*.
- p*-Azoxyanilin, Entst. aus *p*-Nitracetanilid, Eig., Uebf. in Phenylendiamin *ders.* *R.* 1497*a*.
- m*-Azoxybenzanilid, Entst. aus *m*-Nitrobenzanilid, Eigensch. *ders.* *R.* 1497*a*.
- p*-Azoxybenzanilid, Entst., Eig. *ders.* *R.* 2927*b*.
- Azoxybenzol, Darst. aus Nitrobenzol dch. Natriummethylat *N. Moltchanowsky* *R.* 81*a*.
- Azo-*m*-xyloldisulfosäure, Entst. aus Amido-*m*-xylolsulfosäure dch. Kaliumpermanganat, Eig., Salze *O. Jacobsen* u. *H. Ledderboge* 194*a*.
- Azyline, Const. *E. Lippmann* und *F. Fleissner* 1415*a*.

B.

- Bad, Wasser— mit constanter Temperatur *W. W. J. Nicol* *R.* 1357*a*.
- Barometer *O. Braun* *P.* 267*a*.
- Baryum, Prüfung m. Schwefelsäure *S. Pickering* *R.* 260*a*.
- Baryumaluminat, Zus. *E. Beckmann* *R.* 780*a*.
- Baryumapatit, Darst., Eig. *A. Ditte* *R.* 1096*a*.
- Baryumbromid, Krystallwasserabgabe *E. Beckmann* *R.* 781*a*.
- Baryumcarbonat, Darst. aus Schwerspath *K. Lieber* *P.* 1890*b*.
- Baryumchlorid, Krystallwasserabgabe *E. Beckmann* *R.* 781*a*; Darst. *F. Muck* *P.* 2324*b*.
- Baryumhydroxyd, Zus. des kryst. *E. Beckmann* *R.* 781*a*; Wassergehalt *H. Lescoeur* *R.* 1673*a*; Zus. *E. J. Macmené* *R.* 1859*b*.
- Baryumhydroxyd, Darst. in Cupolofen oder Ringofen *L. Mond* *P.* 980*a*.
- Baryumjodid, Krystallwasserabgabe *E. Beckmann* *R.* 781*a*.

- Baryumkaliumphosphat, Entst.,
Eig. *A. de Schulten* R. 954a.
- Baryumnatriumphosphat, Entst.,
Eig. *ders.* R. 954a.
- Baryumsulfat, Löslichkeit in Chlor-
kalium u. Chlornatrium *V. Dirks*
R. 434a; in geschmolzenen Chloriden
A. Gorgeu R. 1859b.
- Baryumsulfit, Schwefelbest. dch.
Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* u.
O. Bauer 1073a.
- Batterio, Chemie des sekundären
F. Frankland R. 1670a.
- Baumwolle, mikroskopische Unter-
suchung von Stoffen *R. Meyer* 455a;
Absorption von Schwefelsäure, Salz-
säure, Weinsäure, Natriumhydroxyd,
Natriumsulfat *E. J. Mills* u. *J. Taka-
mine* R. 973a; Trennung von Seide
und Wolle *F. v. Höhnel* R. 245a.
- Benzalacetäthyleessigäther,
Entst., Eig. *L. Claisen* und *F. E.
Matthews* R. 1682a.
- Benzalacetdiäthyllossigäther,
Entst., Eig. *ders.* R. 1682a.
- Benzaldehyd, Uebf. in *i*-Phenyl-
crotonsäure, Phenylparaconsäure *H.
Jayne* R. 407a; in Phenylhomo-
paraconsäure *S. Penfield* R. 409a;
in Phenylloxypivalinsäure durch
i-Buttersäure *R. Fittig* u. *H. Jayne*
R. 409a; Darst. aus Benzylchlorid,
Benzalchlorid und Braunstein *H.
Schmidt* P. 448a; Farbstoff dch. Di-
phenylamin und Dibromnaphthol *R.
Meldola* R. 571a; Uebf. in Hydro-
benzoin dch. Acetylchlorid u. Zink-
staub *C. Paal* 636a; Entst. aus
Benzil dch. Alkohol u. Cyankalium
F. Jourdan 658a; Uebf. in Hydro-
phenyllutidindicarbonsäure, Hydro-
furfuryllutidindicarbonsäure *R. Schiff*
u. *J. Puliti* 1607a; in Benzalmalon-
säure *L. Claisen* u. *L. Crismer* R.
1678a; Condens. mit Chinaldin *O.
Wallach* u. *M. Wüsten* 2008b; Uebf.
in Indogenid d. Benzaldehyd dch.
Indoxyl *A. Baeyer* 2197b; v. Indoxyl
in Indogenid d. Benzaldehyd *ders.*
2197b; in Zimmtsäure dch. Malon-
säure *A. Michael* R. 2516b; in Phenyl-
nitroäthylon dch. Nitromethan,
in Phenylnitropropylen dch. Nitro-
äthan *B. Priebz* 2591b; in Benzoyl-
imidozimmtsäure, Phenylglycidsäure
J. Pflücht 2815b; in Melointrisulfo-
säure dch. β -Naphthol *W. Trzcinski*
2838b; in blauen Farbstoff dch.
Thiophen *V. Meyer* 2973b.
- Benzaldehydcyanhydrin, Uebf.
in Phenylloxycetimidäther *C. Beyer*
R. 2515b.
- Benzaldehydsulfosäure, Darst.,
Uebf. in Sulfosäure des Malachit-
grüns *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 150a.
- Benzaldoxim, Eig., Salze, Aether
J. Petraczek 824a.
- Benzalmalonsäure, Entst. aus
Benzaldehyd dch. Malonsäureäther,
Eig., Salze *L. Claisen* u. *L. Crismer*
R. 1678a.
- o*-Benzamidophenol, Entst. aus
o-Nitrophenolbenzoat dch. Reduktion
od. aus *o*-Anhydrobenzamidophenol,
Eig., Anal., Identität *W. Böttcher*
631a.
- Benzdiacetonalkamin, Entst. aus
Benzdiacetonamin, Eig., Anal. *F.
Fischer* 2237b; Entst. aus Diaceton-
amin dch. Benzaldehyd, Eig., Anal.,
Oxalat, Goldsalz, Uebf. in Benz-
diacetonalkamin *ders.* 2237b.
- Benzenyl- α -amido- β -naphthol,
Entst. aus *o*-Nitro- β -naphtholbenzoat
und aus Benzoyl- α -amido- β -naphthol,
Eig., Anal. *W. Böttcher* 1936b.
- Benzhydrol, Uebf. in Diphenyl-*p*-
xylymethan *W. Hemilian* 2360b.
- m*-Benzhydrilbenzoesäure,
Entst., Eig., Uebf. in Benzylbenzoë-
säure *P. Senff* R. 2766b.
- Benzidin, Perchlorirung *V. Merz* u.
W. Weith 2874b.
- Benzidintetracarbonsäure,
Entst. aus Azophthalsäure, Anhydrid,
Salze *A. Claus* u. *G. Hemmann* 1761b.

- Benzil; Uebf. in Benzophenon dch. Bleioxyd *M. Wittenberg* u. *V. Meyer* 501 a; Verh. geg. Hydroxylamin *dies.* 503 a; Const. *dies.* 507 a; Uebf. in Benzoësäureäther, Benzaldehyd, Benzoln dch. Alkohol u. Cyankalium *F. Jourdan* 658 a; in Imabenzil, Benzilimid, Benzilam, Lophin *T. Zincke* 890 a; Const. *ders.* 892 a; in Diphenylglyoxim, Const. *H. Goldschmidt* u. *V. Meyer* 1616 a; Uebf. in β -Diphenylglyoxim dch. Hydroxylamin *H. Goldschmidt* 2177 b; in Diphenylweinsäureamid *B. S. Burton* 2232 b; Einw. v. Propionitril, Benzonitril *F. R. Japp* u. *R. C. Tresidder* 2652 b.
- α -Benzil, Entst. aus Benzoylchlorid dch. Natriumamalgam, Eig., Anal. *H. Klünger* 994 a.
- Benzilam, Entst. aus Benzil dch. Ammoniak, Eig. *T. Zincke* 892 a.
- Benzimidäthyläther, Entst. aus Benzonitril, Eig. *A. Pinner* u. *Klein* 1654 a.
- Benzilhydrocyanid, Verh. b. Verseifung *F. R. Japp* u. *N. H. Miller* 2416 b.
- Benzilimid, Entst. aus Imabenzil od. aus Benzil dch. Ammoniak, Eig. *T. Zincke* 892 a; Zus. Const. *F. R. Japp* 2639 b.
- β -Benzo chinolin carbonsäure, Entsteh. aus β -Aethylbenzochinolin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Pyridintricarbonsäure, Pyridincarbonsäure, *C. Riedel* 1613 a.
- Benzoësäure, Entst. aus Phenol dch. Phosphorpentachlorid u. Cyankalium *V. Merz* 513 a; Uebf. in *p*- und *m*-Diphenylcarbonsäure *L. Barth* und *J. Schreder* *R.* 419 a; Einwirk. von Diphenylamin und Chlorzink *A. Bernthsen* 767 a.
- Benzoësäureäther, Entsteh. aus Benzil dch. Alkohol u. Cyankalium *F. Jourdan* 658 a.
- Benzoësulfosäure, Ueberf. in Diäthyl-, Dimethyl- u. Dipropylbenzoëdisulfosäure *F. Stengel* *R.* 2303 b.
- Benzoln, Uebf. in Benzil u. Benzophenon durch Bleioxyd *M. Wittenberg* u. *V. Meyer* 502 a; Verh. geg. Hydroxylamin *dies.* 504 a.
- Benzol, Verb. m. Antimontrichlorid *W. Smith* u. *G. W. Davis* *R.* 243 a; Löslichkeit in Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen *G. Lunge* *R.* 415 a. *R.* 569 a; Einw. auf *s*-Dibromäthylen dch. Aluminiumbromid, Entsteh. von Dibenzyl (Const. des Dibromäthylens), Anthracen *R. Anschütz* 622 a; Nitrirung *P. Spindler* 1253 a; Uebf. in Triphenylmethan, Triphenylcarbinol dch. Chlorpikrin und Aluminiumchlorid *A. K. Elbs* 1274 a; Formel *D. Mendelejew* *R.* 1366 a; Ueberf. in unsym. Tetraphenyläthan dch. Aluminiumchlorid *R. Anschütz* u. *F. Elzbacher* 1435 a; Isolirung von Thiophen aus käufli. — *V. Meyer* 1465 a; Uebf. in Tetraäthylbenzol, Hexaäthylbenzol durch Aluminiumchlorid u. Aethylbromid *K. Galle* 1746 b; Constitution *A. Geuther* *R.* 2290 b; Uebf. in Propylbenzol durch Allylchlorid und Aluminiumchlorid *P. Wispek* u. *R. Zuber* *R.* 2295 b; Const. *A. Kekulé* *R.* 2920 b.
- Benzolazo- α -naphthol, Eig. *C. Liebermann* 2860 b.
- Benzolazo- β -naphthol, Eig., Const. *ders.* 2860 b.
- Benzolazoresorcin, Uebf. in Amidoresorcin *R. Meyer* und *H. Kreis* 1330 a.
- Benzoldisulfochlorid, Entst. aus Benzolsulfosäure dch. Pyrosulfurylchlorid, Amid *K. Heumann* und *P. Köchlin* 483 a.
- Benzolsulf-*o*-amidotoluid, Entst. aus Benzolsulf-*o*-nitranilid, Eig., Anal., Chlorhydrat *E. Lellmann* 596 a.

- Benzolsulf-*m*-amido-*p*-toluid**, Entsteh. aus Benzolsulf-*m*-nitro-*p*-toluid, Eig., Anal. *ders.* 597a.
- Benzolsulfochlorid**, Uebf. in Benzolsulfo-*o*-nitranilid, Benzolsulfo-*m*-nitranilid, Benzolsulfo-*p*-nitranilid, Benzolsulfo-*m*-nitro-*p*-toluid *ders.* 594a.
- Benzolsulfo-*m*-dinitro-*p*-toluid**, Entsteh. aus Benzolsulfo-*p*-toluid, Eig., Anal. *ders.* 596b.
- Benzolsulfo-*o*-nitranilid**, Entst. aus Benzolsulfochlorid dch. *o*-Nitroanilin *ders.* 594a.
- Benzolsulfo-*m*-nitranilid**, Entst. aus Benzolsulfochlorid dch. *m*-Nitranilin, Eig., Anal., Uebf. in Amidoverb. *ders.* 595a.
- Benzolsulfo-*p*-nitranilid**, Entst. aus Benzolsulfochlorid dch. *p*-Nitranilin, Eig., Anal. *ders.* 595a.
- Benzolsulfo-*m*-nitro-*p*-toluid**, Entst. aus Benzolsulfo-*p*-toluid, Eig., Anal., Ueberf. in Amidoverb. *ders.* 595a.
- Benzolsulfo-*p*-toluid**, Ueberf. in Benzolsulfo-*m*-nitro-*p*-toluid, Benzolsulfo-*m*-dinitro-*p*-toluid *ders.* 595a.
- Benzonitranilid**, Nitrierung *P. Spindler* 1253a.
- Benzonitril**, Entst. aus Triphenylphosphat *R. Heim* 1773b; Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 2835b.
- Benzophenon**, Einw. v. Hydroxylamin, Entst. von Diphenylacetoxim *V. Meyer* 823a.
- Benzotrichlorid**, Uebf. in Amylbenzol dch. Zinkäthyl *F. W. Dufert* *R.* 965a.
- Benzoylacetone**, Entst. aus Benzoylacetessigäther, Eig., Anal., Salze *E. Fischer* u. *H. Kuzel* 2240b.
- Benzoylacetophenon** s. Dibenzoylmethan.
- Benzoylacetoxim**, Entst. aus Acetoxim durch Benzoylchlorid, Eig., Anal. *A. Janny* 171a.
- α-p*-Benzoylamidodinitrophenol**, Entsteh. aus *α*-Benzoylamidosalicylsäure, Eig., Uebf. in *i*-Pikraminsäure *C. W. Dabney* *R.* 1498a.
- Benzoyl-*α*-amido-*β*-naphthol**, Entst. aus *o*-Nitro-*β*-naphtholbenzolat, Eig., Anal., Ueberf. in Benzoyl-*α*-amido-*β*-naphthol *W. Rüttcher* 1935b.
- α*-Benzoylamidosalicylsäure**, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Benzoyl-*p*-amidodinitrophenol *C. W. Dabney* *R.* 1498a.
- Benzoylanisyläthylhydroxylamin**, 4 metamere, Entst., Eig., *R. Pieper* *R.* 1233a.
- Benzoylanthranil**, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Benzoylanthranilsäure *P. Friedländer* u. *S. Wiegand* 2229b.
- m*-Benzoylbenzoesäure**, Entsteh. aus *m*-Benzoyltoluol, Eig., Salze, Methyläther, Uebf. in Benzhydriylbenzoesäure *P. Senff* *R.* 2765b.
- β*-Benzoyl-*i*-bernsteinsäure**, Entst. aus Acetophenonbromid dch. Natriummalonsäureester u. Verseifung, Eig. *C. A. Bischoff* 1044a.
- Benzoylcarbinol**, Uebf. in Atroglycerinsäure *J. Plücht* u. *F. Blümlein* 1291a; Uebf. in *i*-Nitrosophenyläthylalkohol *V. Meyer* u. *F. Nügeli* 1623a.
- Benzoylchlorid**, Uebf. in *i*-Benzil dch. Natriumamalgam *H. Klinger* 994a; Verh. gegen Natriummalonsäureester *C. A. Bischoff* 1044a.
- Benzoylcyanid**, Einw. von Hydroxylamin *V. Meyer* 822a; Uebf. in Dibenzhydroxamsäure dch. Hydroxylamin *Ad. Müller* 1621a.
- Benzoyldiamidoacetylamidocessigsäure**, Entst. aus Harnstoff dch. Hippursäureäther *T. Curtius* 756a.
- Benzoyldijodphenol**, Entsteh., Schmp., Anal. *C. Schall* 1903b.
- Benzoylessigäther**, Entsteh. aus Phenylpropionsäureäther, Uebf. in

- Benzoylessigsäure, Aethylbenzoylessigsäure, Diäthylbenzoylessigsäure, Allylbenzoylessigsäure, Nitrosobenzoylessigäther, Dibenzoylessigsäure *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2128*b*; in die Carbonsäure des Benzoyltrimethylens dch. Aethylenbromid *W. H. Perkin* 2138*b*; in Benzoylacetone *E. Fischer* u. *H. Kuzel* 2240*b*.
- Benzoylessigcarbonsäure, Uebf. in Anhydro- β -*i*-nitrosopropion-*o*-benzoësäure dch. Hydroxylamin *S. Gabriel* 1993*b*.
- Benzoylessigsäure, Entsteh. aus Benzoylessigäther, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 21218*b*.
- Benzoylimidozimmtsäure, Entst. aus Benzaldehyd dch. Hippursäure, Eig., Anal., Uebf. in Phenyäthylenoxyd, Phenyloxacrylsäure *J. Pfüchl* 2815*b*.
- Benzoyl-*p*-leukanilin, Entsteh., Eig., Anal. *E. Renouf* 1302*a*.
- Benzoylmesitylen, Entsteh. aus Mesitylen dch. Benzoylchlorid, Eig., *E. Louise* R. 966*a*.
- Benzoyl- β -methylumbelliferon, Entst., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2124*b*.
- Benzoyltetrahydrochinolin, Eig., Krystallform *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 734*a*.
- Benzoyltetramethylen, Entsteh. aus Benzoyltetramethylen-carbonsäure, Eig., Anal. *W. H. Perkin* 1794*b*.
- Benzoyltetramethylen-carbonsäure, Entst. aus Trimethylenbromid dch. Natr. benzoylessigäther, Eig., Anal., Uebf. in Benzoyltetramethylen *ders.* 1792*b*.
- Benzoyl-*o*-tolyl- β -naphthylamin, Entst., Eig., Anal. *E. Friedländer* 2083*b*.
- Benzoyl-*p*-tolyl- β -naphthylamin, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2080*b*.
- Benzoyltrimethylen, Entst. aus d. Carbonsäure d. Benzoyltrimethylens, Eig., Anal. *W. H. Perkin* 2140*b*.
- Benzylacetessigäther, Uebf. in Dihydronaphtoësäure, Dihydronaphtalin *H. v. Pechmann* 516*a*.
- Benzylacetoxim, Uebf. in Benzylhydroxylamin *V. Meyer* 168*a*; *A. Janny* 175*a*; Entst. aus Acetoxim dch. Natriumäthylat und Benzylchlorid, Eig., Anal. *A. Janny* 174*a*.
- Benzylamarin, Entst. aus Amarinsilber dch. Benzylbromid, Eigensch., Platinsalz *A. Claus* u. *K. Ells* 1272*a*.
- Benzylamidobenzoësäure, Entst. aus Chinolinbenzylchlorid dch. Permanganat, Eig. *A. Claus* u. *F. Glyckherr* 1285*a*.
- Benzylarbutin, Entst., Eig., Uebf. in Benzylhydrochinon, Nitrobenzylarbutin *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* R. 3072*b*.
- m*-Benzylbenzoësäure, Entst. aus Benzhydrylbenzoësäure, Eig., *P. Senff* R. 2766*b*.
- Benzylchlorid, Uebf. in Dibenzylhydroxylamin *C. Schramm* 2184*b*.
- Benzyl-dinitrohydrochinon, Entstehung aus Benzylhydrochinon *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* R. 3073*b*.
- Benzylglyoxalin, Entst. aus Glyoxalin dch. Benzylchlorid, Eig., Anal. *O. Wallach* 539*a*.
- Benzylhydrochinon, Entst. aus Benzylarbutin, Eig., Uebf. in Dinitrobenzylhydrochinon *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* R. 3072*b*.
- Benzylhydroxylamin, Entst. aus Benzylacetoxim, Uebf. in Benzyljodid *V. Meyer* 168*a*, *A. Janny* 175*a*.
- Benzylidenacetone, Uebf. in Zimmtsäure dch. unterchlorigsäure Salze *Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning* P. 449*a*.
- Benzylidenchinaldin, Entst. aus Chinaldin dch. Benzaldehyd, Eig., Anal., Bromderiv. *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 2606*b*.
- Benzylidenchlorid, Uebf. in Amylbenzol *F. W. Dafert* R. 2510*b*.

- Benzyldenmalonsäure, s. a. Benzal-malonsäure.
- Benzylmesitylen, Entst. aus Mesitylen dch. Benzylchlorid u. Aluminiumchlorid *E. Louise R. 78a*.
- α -Benzyl-naphthalin, Entst., Eig. *C. Vincent u. L. Roux R. 2517b*.
- β -Benzyl-naphthalin, Entst., Eig. *dies. R. 2517b*.
- Benzylnitroarbutrin, Entst. aus Benzylarbutin, Eig., Uebf. in Benzyl-nitrohydrochinon *H. Schiff u. G. Pelizzari R. 3072b*.
- Benzylnitrohydrochinon, Entst. aus Benzylnitroarbutin, Eig. *dies. R. 3072b*.
- Benzylnitrosomalonsäure, Uebf. in Benzyljodid dch. Jodwasserstoff, *Const. V. Meyer u. A. Müller 609a*.
- Benzylphenylsulfonessigäther, Entst. aus Natriumphenylsulfonessigäther, Eig., Uebf. in Dibenzylphenylsulfonessigäther *A. Michael u. A. M. Comey R. 2300b*.
- Benzylsulfosäure, Uebf. in Nitrobenzylsulfosäure, Dinitrobenzylsulfosäure *G. Mohr R. 2925b*.
- m*-Benzyltoluol, Entst. aus Xylolchlorid dch. Benzol u. Aluminiumchlorid, Eig., Uebf. in Dinitrobenzyltoluol, *m*-Benzoylbenzoesäure *P. Senff R. 2765b*.
- Berberin, Anal., Oxydation *E. Schmidt 2589b*; Uebf. in Chinolin *O. Bernheimer R. 2685b*.
- Bernsteinsäure, Uebf. in *i*-Phenylcrotonsäure dch. Benzaldehyd u. Phenylparaconsäure *H. W. Jayne R. 407a*; Entst. aus Glycerinsäure dch. Spaltpilzgährung *A. Fitz 845a*; Kaliumsalze, Krystallwassergehalt *T. Salzer 3025b*.
- Beryllium, basisches — Kaliumoxalat, Entst., Eig., Anal. *J. Philipp 752a*; Spektrum, Stellung unter den Elementen *W. N. Hartley R. 1859b*; Atomgewicht *T. S. Humpidge R. 2494b*, *E. Reynolds R. 2494b*, *T. S. Humpidge R. 2659b*.
- Bier, Alkoholbest. *Kleinert R. 3076b*; Verhältniss zw. Glycerin u. Alkohol *E. Borgmann R. 3076b*.
- Biuret-dicyanamid, Entsteh. aus Acetylharnstoff dch. kohlen. Guanidin, Eig., Salze *F. Rasinsky R. 791a*.
- Biuretreaktion, wahre u. sogenannte *E. Brücke R. 1241a*.
- Blei, Verb. mit Arsen durch Druck *W. Spring 321a*; Einw. auf trocknende Oele *A. Livache R. 569a*; Verh. gegen Schwefel unter Druck *W. Spring 1001a*; Verh. geg. Pflanzensäuren *F. P. Hall R. 1216a*; Best. als chromsaures Blei *W. Diehl R. 2319b*; Nachweis von Wismuth *A. Guyard R. 2691b*; Reduktionsvermögen des Schlammes *Gladstone u. Tribe R. 2494b*; Mineral, Gano-matit, Anal. *A. Sjögren R. 3075b*; Nachweis in Eisenmineralien *A. Deros R. 3075b*.
- Bleiammoniumsalze, Zus. *G. André R. 783a*, *R. 1494a*.
- Bleiapatit, Darst., Eig. *A. Ditte R. 1098a*.
- Bleichen von Faserstoffen dch. alkalische Lösung von Permanganat u. Borax mit Schwefligsäure *P. Thomas P. 582a*; von vegetabilischen und animalischen Substanzen dch. Baryumhyperoxyd mit kieselsauren Alkalien, Chlorammonium, bors. u. fettsauren Alkalien *E. u. R. Jacobsen P. 582a*.
- Bleihyperoxyd, Anw. zur Reinigung von Rohspiritus *F. M. Lyte P. 818a*; Darst. aus Bleichlorid durch Chlorkalk *ders. P. 1118a*, *P. 2326b*.
- Bleinitrat, Verh. geg. Cadmiumoxyd; Entst. von basischem *H. Klinger 997a*.
- Bleioxychloride, Zus. *G. André R. 783a*.
- Bleioxyd, Darst. von gelbem und rothem *A. Geuther R. 2281b*.

- Bleirauch, Verarb. auf Bleiglätte u. Mennige *G. T. Lewis* P. 814 a.
- Bleisulfid, Entst. aus Blei u. Schwefel dch. Druck *W. Spring* 1001 a; Einw. auf Sublimat od. Zinkchlorid *A. Levallois* R. 1860 b.
- Bleiweiss, Darst. *E. V. Gardner* P. 3079 b.
- Blut, spektroskopisches Verhalten *G. Valentin* R. 92 a; Verh. geg. Ozon *C. Bins* R. 92 a; bei Injektion von Pepton *G. Fano* R. 433 a; von sauerstoffhaltigem gegen Schwefelwasserstoff; Oxydation von Salicylaldehyd, Benzol dch. Luft *E. Salkowski* R. 575 a; Darst. von Kalk-eisenphosphat gegen Armuth an — *O. Cunerth* P. 583 a; Serum, Uebf. in Pepton dch. Nieren- u. Lungen-gewebe *A. Poehl* 1157 a; Albumin-stoffgehalt des Serums unter Einfluss des Hungers *A. E. Burckhardt* R. 1507 a; Stickstoffgehalt des Oxyhämoglobins des Pferdes *J. G. Otto* R. 2688 b; Best. des Kohlenoxyd-hämoglobins neben Oxyhämoglobin *G. Hüfner* und *R. Külz* R. 2689 b; gleicher Sauerstoffgehalt in Oxyhämoglobin u. Methämoglobin *J. G. Otto* R. 2689 b; Nachweis an gewaschenen Kleidern *C. Husson* R. 3075 b.
- Bodenanalyse, Weinbergserde *E. Borymann* 601 a.
- Bor, Spektrum *W. N. Hartley* R. 2660 b.
- Boraluminium, Zus. *A. Joly* R. 2492 b.
- Borkohlenstoff, Zus. *ders.* R. 2492 b.
- Borneol, Verh. geg. Hydroxylamin *E. Nägeli* 499 a; Darst. aus Camphor *C. L. Jackson* und *A. E. Menke* R. 2930 b.
- Borsäure, Quant., Best. *E. F. Smith* 88 a; Anw. an Stelle von Borax bei Löthrohruntersuchung *W. A. Ross* R. 261 a; Manganoxydsalz *N. Thomas* R. 310 a; Elektrolyse *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* R. 1210 a; Nachweis dch. Titan-Sodaperle *W. A. Ross* R. 1393 a; Anw. zur Conservirung von Speisen *J. Forster* 1756 b; Entst. krystallisirter Salze der Metalle u. alkalischen Erden *A. Ditte* R. 1858 b; Einw. von Glycerin, Erythrit, Glycol, Mannit, Dextrose, Lävulose auf Borax *W. R. Dunstan* R. 2504 b.
- Borwolframsäure, Salze *D. Klein* R. 1214 a. R. 1674 a.
- Brauntwein, Untersuch. *J. Nessler* u. *M. Barth* R. 442 a.
- Braunkohlenparaffine, Identität m. d. künstlichen Normalparaffinen *F. Kraft* R. 391 a.
- Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen *J. Kannonnikow* R. 950 a; einiger Flüssigkeiten, Aenderung dch. hydrostatischen Druck *G. Quincke* R. 1663 a; Bez. zur chem. Const. von organischen Körpern *O. Bernheimer* u. *R. Nasini* 2276 b; fester Körper in Bez. auf chemische Zus. *J. Kannonnikow* R. 3047 b.
- Brenner, langflammiger Bunsen— *W. Ramsay* R. 2278 b.
- Brennstoffe, Zus. mineralischer *Boussingault* R. 1513 a.
- Brom, Entst. von Bromoform, Tetra-bromkohlenstoff, Chlorbromoform bei der Darst. *S. Dyson* R. 785 a; Best. in flüchtigen organischen Verbindungen *Plimpton* u. *Graves* R. 1111 a.
- Bromacetamidostyrol, Entst. aus *p*-Amidozimmtsäure, Eig., Anal., *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2043 b.
- Bromacetophenon, Darst., Eig., Einw. auf Chinolin, Umwandlung d. Namens in Phenacylbromid s. a. dieses *W. Staedel* 22 a; Einw. von Hydroxylamin *C. Schramm* 2183 b; Uebf. in Acetophenonaceton dch. Acetessigäther *C. Paal* 2865 b.
- Brom-*p*-acetylpyrrol, Entst., Eig., Anal. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 2354 b.
- Bromäthylacetessigäther, Entst., Eig., Uebf. in Aethylsuccinylobernsteinsäure *W. Wedel* R. 2289 b.

- Bromäthylen-*o*-nitrophenyl-
äther, Einw. auf Kaliumsalicyl-
säureester *E. Wagner* R. 1100a.
- Bromäthylidenbromid, Uebf. in
α-Dibromäthylen *A. Michael* R.
2499b.
- Bromäthylmalonsäure, Entst. aus
Vinylmalonsäure, Schmp., Uebf. in
Butyrolactoncarbonsäure *R. Fittig*
u. *F. Roeder* 2592b.
- Bromäthylphenoläther, Uebf. in
Aethylendiphenoläther, Phenyl-
oxyäthylen *L. Henry* R. 1378a.
- Bromallylbromid, Uebf. in Brom-
allylphenoläther *ders.* R. 1378a.
- Bromallylphenoläther, Entst. aus
Bromallylbromid, Eig., Uebf. in
Phenylpropargyläther *ders.* R. 1378a.
- p*-Brom-*o*-amidophenol, Entst.
aus *p*-Brom-*o*-nitrophenol *F. Schütt*
2069b.
- p*-Bromanilin, Verh. geg. Natrium,
Uebf. in Propylphenylimid dech.
Propylbromid u. Natrium *A. Claus*
u. *A. Roques* 909a; Acetylierung
dech. Acetamid *W. Kelbe* 1199a.
- Bromapatit, Darst. *A. Ditte*
R. 1098a.
- Bromarsenmanganwagnerit,
Darst., Eig. *ders.* R. 1098a.
- p*-Brombenzoëdisulfosäure, Entst.
aus *p*-Bromtoluoldisulfosäure, Ka-
liumsalz, Sulfochlorid, Sulfamid *O.*
Kornatzki R. 2921b.
- Brombenzol, Nitrierung *P. Spindler*
1253a.
- p*-Brombenzylsulfosäure, Entst.
aus Amidobenzylsulfosäure, Baryum-
salz *G. Mohr* R. 2926b; Entst., Salze,
Sulfochlorid, Sulfon, Mercaptan, Di-
sulfid, Mercaptid *C. L. Jackson* u.
G. T. Hartshorn R. 2926b.
- Brombrenzschleimsäure, Uebf.
in Fumarsäure, Const. *H. B. Hill*
1131a.
- Bromcaffein, Entst. a. Bromguanin,
Uebf. in Bromxanthin *E. Fischer* u.
L. Reese R. 3072b.
- Bromconiin, Einw. von Salzsäure
A. W. Hofmann 559a.
- Brom-*ps*-cumol, Entst., Uebf. in
Brom-*ps*-cumolsäure *II. Süssenguth*
R. 241a.
- Brom-*ps*-cumolsäure, Entst. aus
Brom-*ps*-cumol, Eig., Salze *ders.*
R. 241a.
- Bromdehydropiperylurethan,
Bromhydroxyderivat, Eig., Anal.,
Entst. aus Piperyläthylurethan *C.*
Schotten 648a.
- Bromdiäthylasculetin, Entst.
aus Diäthylasculetin, Uebf. in Di-
äthoxycumarilsäure *W. Will* 2118b.
- Bromdinitromethan, Entst. aus
Dibromcampher *Kachler* u. *F. Spitzer*
1311a; aus *α*-Dibromcampher *des.*
R. 2524b.
- Bromdinitrosorcin, Entst. aus
Dinitrosorcin, Eig., Anal. *P. G.*
W. Typke 555a.
- Bromdiphenylketon, Entst.
Eig. *W. R. Hodgkinson* und *F. E.*
Matthews R. 1103a.
- Bromessigsäure, Entst. *A. Michael*
R. 2502b.
- Bromfluoren, Entst., Eig. *W. R.*
Hodgkinson und *F. E. Matthews*
R. 1103a.
- Bromguanin, Entst., Eig., Uebf. in
Bromcaffein *E. Fischer* u. *L. Reese*
3071b.
- Bromkomensäure, Entst. aus
Bromoxylbromkomensäure, Aether
E. Mennel R. 402a.
- Brommethylacetessigäther,
Uebf. in Tetrinsäure *W. Pawlow* 486a.
- Brom-*β*-naphtol, Uebf. in Dibrom-
naphtalin *F. Canzoneri* R. 422a.
- Brom-*p*-nitroacetnaphtalid,
Entst. aus *p*-Nitroacetnaphtalid, Eig.
R. Mehlola R. 421a.
- Bromnitranisol, Uebf. in *m*-Anisi-
din *F. Pfaff* 1139a.
- Brom-*m*-nitrophenol, Entst. aus
m-Nitrophenol, Eig., Anal., Uebf.

- in Resorcin dch. Reduktion *F. Pfaff* 612a.
- p*-Brom-*o*-nitrophenol, Uebf. in *p*-Brom-*o*-amidophenol *F. Schütt* 2069b.
- Bromnitrosoresorcin, Entstehung aus Nitrosoresorcin, Eig. *A. Fèvre* R. 1101a.
- Brompiansäure. Entst. aus Triopianid, Eig. *R. Wegscheider* R. 1235a.
- Bromoxylbromkomensäure, Entsteh. aus Mekonsäure, Eig.; Uebf. in Bromkomensäure *E. Mennel* R. 402a.
- Bromoxyphenylacetylen, Entst., Eig., Uebf. in Pentabromoxyphenyläthan *A. Sabanejeff* u. *P. Dworkowisch* R. 1219a.
- Bromphosphonium, Dissociation *F. Isambert* R. 947a.
- Bromphenol, viertes, Entst., Eig., Dinitroderiv. *F. Fittica* R. 2514b.
- Bromtetraäthylbenzol, Entsteh., Eig. *K. Galle* 1747b.
- Bromtetrahydrochinolin, Entst. aus Tetrahydrochinolin, Eig.; Anal., Nitrosoderiv. *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 737a.
- Bromthiophen, Entst. aus Thiophen Eig., Anal. *V. Meyer* 1472a.
- m*-Brom-*p*-toluidin, Schmp., Uebf. in Methyl-*p*-toluidin dch. Jodmethyl u. Natrium *A. Claus* u. *A. Sternberg* 913a.
- o*-Bromtoluol, Verh. geg. Kaliumferrieyanid *W. A. Noyes* R. 2296b.
- p*-Bromtoluoldisulfosäure, Entst. aus Bromtoluol, Eig., Salze; Uebf. in Bromdisulfobenzoësäure, Dibromnitrotoluolsulfosäure. Nitrotoluoldisulfosäure, Toluoldisulfosäure *O. Kornatzki* R. 2921b.
- m*-Brom-*p*-toluyl-*p*-methylmesatin, Entst. aus *p*-Methylsatin dch. *m*-Brom-*p*-toluidin, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 2267b.
- Brom-*o*-toluylsäure, Entst. aus *o*-Toluylsäure, Eig., Salze; Uebf. in β -*m*-Homosalicylsäure *O. Jacobsen* u. *F. Wierss* 1956b.
- Bromwasserstoff, Bestimmung neben Schwefelwasserstoff *H. Topsie* R. 260a; Quantitative Best. neben Schwefelwasserstoff *A. Classen* u. *O. Bauer* 1066a; Darst. aus Bromkalium durch Phosphorsäure *W. Grüning* R. 1672a.
- Bromxanthin, Entst. aus Bromguanin *E. Fischer* und *L. Reese* R. 3072b.
- Bronze, Phosphorisiren *S. Whiting* P. 1515a.
- Brot, Gährung *G. Chicandard* R. 1637a. R. 2686b; *Moussette* R. 2312b.
- Brucein, physiologische Eig. *O. de Coninck* u. *Pinet* R. 578a; Einw. v. Salzsäure *W. A. Shenstone* R. 797a; Nichtüberführbarkeit in Strychnin *Handriot* R. 2523b.
- Bürette, für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen *K. Abraham* R. 258a.
- Butonhexacarbonsäureester, Entst., Eig. *C. A. Bischoff* 1046a.
- Butter, Best. von Salicylsäure *A. Rémont* R. 263a.
- i*-Buttersäure, Uebf. in Phenyl-oxy-pivalinsäure *R. Fittig* u. *H. Jayne* R. 409a; Ferment in der Ackerkrume *P. Dehérain* u. *L. Maquenne* R. 973a.
- i*-Butylaldehyd, Uebf. in Glyoxal-*i*-butylin *B. Radziszewski* 747a.
- norm.-Butylalkohol, Entst. aus Glycerin dch. Bakteriengährung *A. Vigna* 1438a.
- i*-Butylalkohol, Uebf. in Butylen *E. Puchot* R. 2284b.
- m-i*-Butylbenzoësäure (?), Entst. aus *m-i*-Butyltoluol dch. verd. Salpetersäure, Eig., Anal., Silbersalz *W. Kellbe* 620a.
- Butylchlorhydrat, Verh. im Thierkörper *E. Külz* R. 92a, von *Mering* R. 92a.

- Butylen, symm., Uebf. in Dimethyl-
äthylenoxyd *A. Eltekow R. 398a.*
- i*-Butylen, Uebf. in *i*-Crotylechlorid
deh. Chlor *M. Scheschukow R. 1869b;*
Entst. aus *i*-Butylalkohol, Eig. *E.*
Pachot R. 2284b.
- i*-Butylenoxyd, Entst. aus *i*-Butyl-
englycol, Eig. *A. Eltekow R. 397a.*
- Butylglycidsäure, Entst. aus Chlor-
oxybuttersäure *P. Melikoff 1269a.*
- β -Butylglycol, Entst. aus Aldol, Eig.,
Diacetylverb. *A. Wurtz R. 2505b.*
- Butylmethylläthylen, Entst. aus
Heptan (aus *Pinus sabiniana*), Uebf.
in norm. Valeriansäure *C. Schor-*
lemmer u. T. E. Dale R. 1217a.
- m*-*i*-Butyltoluol, Uebf. in *m*-*i*-Butyl-
benzoësäure(?) od. in *m*-Toluyl-*i*-
buttersäure(?) deh. verd. Salpeter-
säure *W. Kelbe 620a.*
- p*-Butyltoluol, Isolirung aus Harz-
essenz, Eig., Anal., Uebf. in *i*-Butyl-
toluolsulfosäure, Entst. aus Toluol
W. Kelbe u. A. Baur 2559b; Eig.,
Uebf. in *p*-Butyltoluolsulfosäure *dies.*
2562b.
- m*-*i*-Butyltoluolsulfosäure, Entst.,
Eig., Salze, Uebf. in Sulfamid *dies.*
2560b.
- p*-Butyltoluolsulfosäure, Entst.,
Eig., Salze, Uebf. in Sulfamid *dies.*
2563b.
- i*-Butyraldehyd, Darst. von aceton-
freiem — *W. Fossek R. 2500b;* Uebf.
in Di-*i*-butylglycol u. Säure $C_8H_{16}O_3$
deh. alkoh. Kali *ders. R. 2518b.*
- Butyramid (norm.), Uebf. von Anilin
in Butyranilid *W. Kelbe 1200a.*
- Butyranilid (norm.), Entst. deh.
norm. Butyramid *ders. 1200a.*
- Butyrylchloral, Entst. aus Chloralde-
hyd, Const. *A. Lieben u. S. Zeisel*
R. 2500b.
- Butyrolactoncarbonsäure, Entst.
aus Bromäthylmalonsäure *R. Fittig*
u. F. Roeder 2592b.
- Buxus sempervirens*, Alkaloide
G. A. Barbaglia R. 1880b.
- C.**
- Cacao, Zus. des Oels *M. C. Traub*
R. 1103a; Theobromin, Caffeïn,
Darst. von *E. Schmidt u. H. Pressler*
R. 1383a.
- Cadmium, Verb. m. Arsen deh. Druck
W. Spring 325a; elektrisches Lei-
tungsvermögen von Salzen *O. Gro-*
trian R. 771a; Destill. im Vacuum
A. Schuller R. 771a; Verh. gegen
Schwefel unter Druck *W. Spring*
1001a.
- Cadmiumjodid, spezifisches Gew.
F. W. Clarke u. E. A. Kehler R. 2917b.
- Cadmiumnitrat, basisches, Entst.
aus Cadmiumnitrat deh. Bleioxyd-
hydrat *H. Klinger 997a.*
- Cadmiumoxyd, Verh. geg. Bleinitrat
ders. 997a.
- Cadmiumsulfid, Entst. aus Cad-
mium und Schwefel durch Druck
W. Spring 1001a; Schwefelbest. deh.
Wasserstoffhyperoxyd *O. Classen u.*
O. Bauer 1072a.
- Caffeidincarbonensäure, Entst., Eig.,
Salze, Uebf. in Caffeidin *R. Maly*
u. R. Andreasch R. 2309b.
- Caffeïn, Gehalt der Samen von Gua-
ram *Feemester R. 91a;* Darst. aus
Cacao *E. Schmidt R. 1383a;* Uebf.
in Caffeidincarbonensäure *R. Maly u.*
R. Andreasch R. 2309b; Uebf. in
Chlorcaffein *F. Fischer u. L. Reese*
R. 3071b.
- Calciumaluminat *W. Le Chatelier*
R. 1212a.
- Calciumhyperoxyd, Darst. *L. Mond*
P. 980a.
- Calciumjodid, Darstell. *R. Rother*
R. 2280b.
- Calciumsaccharate, Fällung ver-
schieden basisch. *P. Degener R. 791a.*
- Calisayarinde, Darst. von Cincho-
cerotin *A. Helms R. 1386a.*
- Callutansäure, Zus., Bleisalz, *R.*
Thal R. 1503a.
- Campher, Raffiniren *A. Mailer*
P. 267a; Einwirk. von Chlorzink

- A. Reuter* 624a; Uebf. in *m*-Cymol, Dimethyläthylbenzol, Tetramethylbenzol deh. Chlorzink, in Cymol deh. Phosphorsäureanhydrid, in *m-i*-Propylmethylbenzol deh. Phosphor-pentäsulfid *H. E. Armstrong* und *A. K. Miller* 2255b; Einw. von Natrium *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* R. 2311b; aus *Ledum palustre*, *Eig. B. Riess* R. 2311b.
- Camphorsäureanhydrid, Einw. von Hydroxylamin *B. Lach* 1783b.
- Camphocarbonsäure, Ueberf. in Chlorcamphocarbonsäure, Chlorcampher, Chlornitrocampher *R. Schiff* u. *J. Puliti* 887a.
- Camphoroxim, Entst. aus Campher, *Eig., Anal. E. Nägeli* 497a; Chlorhydrat, Natriumsalz, Aethyläther, Anhydrid *ders.* 2981b.
- Caprinsäure, Uebf. in norm. Decylalkohol *F. Krafft* 1718b.
- Caprolacton (symm.), Entsteh. aus *α*-Brompropionsäureäther, *Eig., Uebf. in α-Methyl-γ-oxyvaleriansäure L. Guttstein* R. 404a.
- δ*-Caprolacton, Entst. aus *γ*-Acetbittersäure, *Eig. L. Wolff* R. 410a.
- i*-Caprolacton, Verh. geg. Hydroxylamin *B. Lach* 1783b.
- Capronaldehyd, Entst. aus Methyläthylacrolein deh. Reduktion, Sdp., Uebf. in Capronsäure *A. Lieben* u. *S. Zeisel* R. 787a.
- Capronamid, Uebf. von Anilin in Capronanilid *W. Kelbe* 1200a.
- Capronanilid, Entst. aus Anilin deh. Capronamid *ders.* 1200b.
- Capronimidoäthyläther, Entsteh. aus Amylcyanid, *Eig. A. Pinner* u. *Klein* 1654a.
- Capronsäure, Entsteh. aus Capronaldehyd, *Eig., Aethyläther A. Lieben* u. *S. Zeisel* R. 787a.
- Carbamidessigsulfosäure, Entst. aus Thiohydantoïn *R. Andreasch* R. 963a.
- Carbaminsäure, Ammoniaksalz, Dissociation *Isambert* R. 568a.
- Carbaminsäureäthyläther, Entst., *Eig. A. K. Richter* R. 2801b.
- Carbazol, Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 2875b.
- Carbocaprolactonsäure, Entsteh. aus Allylbernsteinsäure deh. Bromwasserstoff, *Eig., Anal., Dibromid E. Hjelt* 335a; Entst. aus Dicarbo-caprolactonsäure, *Eig. ders.* 1259a.
- Carbodiphenyloxyd, Ueberf. in Carbonyldioxydiphenyl *R. Richter* 3069b.
- Carbolsäure, Vertheilung im Organismus des Menschen bei akuter Vergiftung *C. Bischoff* 1389b.
- Carbomesyl, Entst. aus *α*-Nitrodime-thylphenylessigsäure, *Eig., Anal. P. Wispeck* 1580a.
- Carbonyldioxydiphenyl, Entst. aus Carbodiphenyloxyd, *Eig., Aether R. Richter* R. 3069b.
- Carbonylphenyläther, Entst. aus Salicylsäure *A. Klepl* R. 2677b.
- Carbonylsulfid, Verbrennungswärme *J. Thomsen* 2618b.
- α*-Carbopimelinsäure, Entst. aus *α*-Brom-*i*-valeriansäureäther, *Eig. Aether, Uebf. in i-Propylbernsteinsäure W. Roser* R. 2762b.
- Carbotrithiohexabromid, Verh. bei Erhitzen, Uebf. in blauen Farbstoff *C. Hell* u. *F. Urech* 1145a; Verh. geg. Brom *dies.* 1147a.
- Carboxäthylfurfurin, Entst. aus Furfurin deh. Chlorkohlensäureäther, *Eig. R. Bahrmann* R. 1380a.
- Carboxytartronsäure, Const. s. a. Dioxyweinsäure.
- Carvol, *Eig. A. Beyer* R. 1387a.
- Casealbumin, Schwefelgehalt *O. Hammarsten* R. 805a.
- Cellulose, Uebf. in Kohlensäure u. Sumpfgas deh. Gährung *F. Hoppe-Seyler* 122a; Uebf. in Oxycellulose deh. Salpetersäure *C. F. Cross* und *E. J. Bevan* R. 415a; Sumpfgas-

- gährung *H. Tappeiner* 1737b; Wasserstoffgährung *ders.* 1740b; Verhalten gegen Brom *A. P. Franchimont* R. 1872b.
- Cellulosezucker, Darst. *E. Flehsig* 2508b.
- Cement, Theorie der Erhärtung *H. Le Chatelier* R. 1211a; hydraulischer Darst., aus Hohofenschlacke, Kalkhydrat und Wasserglas *Vormohler Portland-Cement-Fabrik, Prüssing, Planck u. Co.* P. 1516a; weisser, giessbarer, Darstell. aus Kreide u. Quarz dch. Wasserglas *C. Heintzel* P. 2537b.
- Cementfliese mit farbiger Deckschicht *J. Hemmerling* P. 3070b.
- Coridin, Entsteh. aus Voratrin, Eig. *E. Bosetti* R. 1384a.
- Ceroxyd, Darst. aus Cerit *H. Debray* R. 1096a.
- Cospitin, Ident. m. Pyridinverb. m. Wasser *H. Goldschmidt u. E. Constan* 2978b.
- Ceten, Entsteh. aus Wallrath, Eig., Anal. *F. Krafft* 3022b.
- Cetylalkohol s. Hexadecylalkohol.
- Champagnerbier, Darst. *W. Telt-scher* P. 3082b.
- Chelidonsäure, Const., Ueberf. in Oxypyridin *A. Lieben u. L. Haitinger* 1261a.
- Chlor, Atomicität in den Sauerstoffsäuren des — *C. W. Blomstrand* 183a; Best. in Kohlenstoffverbind. *E. Mulder u. H. Hamburger* R. 434a; Dichte bei hohen Temperaturen *J. M. Crafts* 457a; Reinigung der Salzsäure von Schwefelsäure *C. Wigg* P. 580a; Verh. geg. Natriumcarbonat *W. Dunstan u. F. Ransom* R. 779a; Best. des wirksamen — im Bleichkalk *J. C. Harvey* R. 809a; Verh. geg. trocknes Natrium, Zink, Zinn, Antimon, Arsen, Quecksilber, Kalium *R. Cowper* R. 952a; Darst. aus Natriumchlorid durch Elektrizität *J. B. Spence und A. Witt* P. 979a; Best. in flüchtigen organischen Verbindungen *Plimpton und Graves* R. 1111a; Best. in Gegenwart organischer Substanz *C. T. Pomroy* R. 1512a; Bestimm. in organischen Flüssigkeiten *F. Muck* R. 1885b; Best. neben Rhodanverbindungen *W. Diabl* R. 2319b; Nachweis *H. Hager* R. 2529b.
- Chloracetessigäther, Einw. von rauch. Salpetersäure *M. Prüpper* 67a.
- Chloraceton, Ueberf. in Sulfocyanaceton, Sulfocyanpropimin *J. Tscherniac u. C. H. Norton* 345a; Verh. geg. Benzoësäure, Uebf. in Benzoësäure-Brenztraubenäther *P. v. Romburgh* R. 419a.
- Chloräthylphenylat, Entsteh. aus Aethylenchlorbromid durch Phenolkalium, Eig. *L. Henry* R. 1218a.
- Chloräthylphenoläther, Entsteh. aus Phenolkalium durch Aethylenchlorbromid, Eig. *ders.* R. 1378a.
- β -Chloräthylsulfosäure, Salze, Sulfchlorid *J. W. James* R. 80a.
- Chloral, Uebf. in Chlorglyoxim dch. Hydroxylamin *E. Nägeli* 499a; Einw. auf Phenylhydrazin *H. Reiss-egger* 664a; Einw. auf Chinolin *O. Rhousopoulos* 831a.
- Chloraldehyd, Uebf. in Chloreretonaldehyd, Butyraldehyd *A. Lieben u. S. Zeisel* R. 2500b; Ueberf. in α - γ -Dichloreretonaldehyd *K. Natterer* R. 2501b.
- Chloralhydrat, Verh. im Thierkörper *E. Külz* R. 92a; *v. Mering* R. 92a.
- α -Chlorallylalkohol, Entsteh. aus α -Chlorallyljodid, Eig. *P. van Romburgh* R. 393a.
- β -Chlorallylalkohol, Entsteh. aus β -Chlorallyljodid, Eig. *ders.* 393a.
- α -Chlorallyljodid, Entstehung aus α -Chlorallylchlorid dch. Jodcalcium, Eig., Uebf. in α -Chlorallylalkohol, α -Chlorallylnitrat *ders.* 393a.

- β -Chlorallyljodid, Entst. aus Allylidenjodid durch Jodcalcium, Eig., Ueberf. in β -Chlorallylalkohol *ders.* R. 393a.
- Chlorameisensäurethymyläther, Entst., Eig. A. K. Richter R. 2301b.
- Chloranil, Einw. auf Dimethylanilin O. Fischer und L. German 709a; Uebf. von Dimethylanilin in Methylviolett H. Wichelhaus 2005b.
- m*-Chloranilin, Bromhydrat W. Stüdel 28a.
- p*-Chlorbenzoëtrichlorid, Entst. aus Oxybenzid, Eigensch. A. Klepl R. 2677b.
- Chlorbenzol, Nitrierung P. Spindler 1253a.
- m*-Chlorbenzolsulfamid, Entsteh. aus Amidobenzolsulfamid, Eig. H. Limpricht R. 2925b.
- Chlorbromacrylsäure, Const. C. F. Mabery R. 2919b.
- Chlorbromanilsäure, Entsteh. aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon, Ident. S. Levy 1448a.
- Chlorcaffein, Darst. E. Fischer u. L. Reese R. 3071b.
- Chlorcampher, physikalisch. Isomer Darst., Eig. P. Cazeneuve R. 218a; Entst. aus Camphocarbonsäure, Eig. Uebf. in Chlornitrocampher R. Schiff u. J. Puliti 888a; Verh. geg. Agonien P. Cazeneuve R. 1504a.
- Chlorcamphocarbonsäure, Entst. aus Camphocarbonsäure, Eig., Uebf. in Chlorcampher R. Schiff und J. Puliti 888a.
- Chlorchinondianilid, Entst. aus Chlordianilidophenylchinonimid M. Andresen R. 3067b.
- Chlorcrotonaldehyd, Entst. aus Chloraldehyd, Uebf. in Butyrylchloral A. Lieben u. S. Zeisel R. 2500b.
- α -Chlorcrotonsäure, Uebf. in Aethoxycrotonsäure, Darst. R. Friedrich R. 2668b. 2669b.
- β -Chlorcrotonsäure, Ueberf. in Aethoxycrotonsäure *ders.* 2668l.
- β -Chlor-*i*-crotonsäure, Uebf. in Aethoxycrotonsäure, Methoxycrotonsäure, Tetrolsäure *ders.* R. 2668b.
- Chlordibromresorcin, Entsteh., Schmp. R. Benedikt R. 1229a.
- Chlordibromresorcinchlorbrom, Entst., Uebf. in Chlordibromresorcin, Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon R. Benedikt R. 1229a.
- Chloressigsäure, Uebf. in Glycolsäure dch. Marmor A. Hölzer 2954b.
- Chlorfumarimid, Entst. aus Succinimid, Eig., Anal. G. L. Ciamician u. P. Silber 2395b.
- Chlorhydrat, Krystallisation A. Ditte R. 232a; E. Maumené R. 1094a.
- Chlorhydrine, Darst. A. Ladenburg 1407a.
- o*-Chlorhydrozimmtsäure, Entst. aus *o*-Chlorzimmtsäure, Eig., Anal. S. Gabriel u. M. Herzberg 2037b.
- m*-Chlorhydrozimmtsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2039b.
- p*-Chlorhydrozimmtsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2039b.
- Chlorhexylon, Entst., Eig., Uebf. in Hexylenketon L. Henry R. 2498b.
- Chlorjodpicolin, Entst., Eig. H. Ost R. 1374a.
- Chlorkalk, Zusatz von Alkali oder Magnesiumsulfat zum Bleichen J. Young P. 266a; Best. des wirklichen Chlors J. C. Harvey R. 809a; Const. G. Lunge u. P. Naef 840a; Darst. C. Opt P. 2536b; Const. I. Frant O'Shea R. 2661b; K. Kraut R. 2913b.
- Chlorknallgas, Einw. des Lichtes, Vorlesungsexperiment V. Meyer 2998b.
- Chlorkohlensäureäthyläther, Darst. A. Klepl R. 401a.
- Chlorkohlensäuremethyläther, Darst. *ders.* R. 401a.
- Chlorkorksäure, Ueberf. in Säure C₆H₁₄O₈ dch. Cyankalium A. Bauer R. 1871b.

- Chlorlithion, Zus. *G. Lunge* u. *P. Naef* 843a; *K. Kraut* R. 2913b.
- Chlormetalle s. Metallchloride.
- α -Chlornaphtalin, Uebf. in Chlornaphtalinsulfosäure *K. E. Arnell* R. 570a.
- α -Chlornaphtalinsulfosäure, Entst. aus α -Chlornaphtalin *ders.* R. 570a.
- Chlornaphtochinonnitrosoanilid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Oxynaphtochinonanilid *O. Plagemann* 895a.
- Chlor- β -naphtol, isomer, Entsteh. aus β -Naphatolnatrium durch Chlor, Eig., Anal. *C. Schall* 1901b.
- Chlornitrocampher, Entsteh. aus Chlorecampher, Eig., Anal., Uebf. in Nitrocampher *R. Schiff* u. *J. Puliti* 888a; aus Chlorecampher, Eig., *P. Cazeneuve* R. 972a.
- Chlornitrosoessigäther, s. a. *M. Pröpper* 67a.
- Chloroform, Nachweis in thierischen Flüssigkeiten *S. Lustgarten* R. 90a.
- Chlorophyll, krystallinische Nebepigmente *J. Borodin* R. 1881b.
- Chlorophyllfarbstoff, Reindarst. *A. Tschirch* 2731b.
- Chloroxybuttersäure, Entst. aus *i*-Crotonsäure, Uebf. in Butylglycidsäure *P. Melikoff* 1268a; isomer, Entst. aus Crotonsäure dch. unterchlorige Säure, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Propylenoxycarbonsäure *ders.* 1269a.
- Chloroxypicolinsäure, Entsteh., Eig. *H. Ost* R. 1876a.
- Chlorphenanthron, Entsteh. aus Dichlorphenanthron, Eig., Uebf. in Nitrophenanthronchinon *B. Lachowicz* R. 2518b.
- Chlorphenol, Entst. dch. alkal. Hypochlorite *T. Chandelon* 1751b.
- Chlorpicolin, Entst. aus Hexachlorpicolin, resp. Komenaminsäure, Eig., Uebf. in Chlorjodpicolin *H. Ost* R. 1374a.
- Chlorpicolinsäure, Entst., Eig. *ders.* R. 1875a.
- α -Chlorpropionsäure, Uebf. in Aethylenthionmilchsäure *J. M. Lowin* R. 789a; Verh. geg. Bronztraubensäure *C. Böttiger* 1046a.
- β -Chlorpropionsäure, Uebf. in Aethylenthionmilchsäure *J. M. Lowin* R. 790a.
- Chlorpropylsulfosäure, Entst. aus *o*-Propylsulfosäure dch. Trichlorjod, Baryumsalz *W. Spring* u. *C. Winssinger* 327a.
- Chlorpyron, Entst., Eig. *G. Goldschmidt* R. 1238a.
- Chlorsäure, Kaliumsalz, Vertheilung im Organismus des Menschen bei Vergiftung *C. Bischoff* 1343a.
- Chlorstrontian, Darst. *G. Lunge* u. *P. Naef* 844a.
- Chlorsulfosäure, Uebf. in Pyrosulfurylchlorid dch. Phosphorpentoxyd, Entsteh. aus Pyrosulfurylchlorid *G. Billitz* u. *K. Heumann* 483a; Zersetzungswärme dch. Wasser, spezifische Wärme, Verdampfungswärme, Dampfdichte *J. Ogier* R. 947a.
- o*-Chlortoluol-*p*-sulfamid, Entst. aus Amidotoluolsulfamid, Eig. *H. Limpricht* R. 2925b.
- p*-Chlortoluol-*o*-sulfamid, Entst. aus *p*-Amidotoluolsulfamid, Eig. *ders.* R. 2925b.
- Chlortribrompropionsäure, Einw. von Baryumhydrat *C. F. Mahery* R. 2919b.
- Chlorwasserstoff, Best. neben Schwefelwasserst. *H. Topsöe* R. 260a; Reinigung *J. Leather* P. 447a; Befreiung von Schwefelsäure zur Chlorbereitung *C. Wigg* P. 580a.
- α -Chlorzimmtsäure, Entst. aus Phenylchlormilchsäure dch. Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid, Ident. *C. Forrer* 854a.
- o*-Chlorzimmtsäure, Entst. aus *o*-Diazozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf.

- in *o*-Chlorhydrozimmtsäure *S. Ga.* u. *M. Herzberg* 2036*b*.
- m*-Chlorzimmtsäure, Entst. aus *m*-Diazozimmtsäure, Eig., Anal., dies. 2038*b*.
- China-cuprearinde, Isolirung von Concusconin und Concusconidin *O. Hesse* 61*a*.
- Chinaldin, Entst. a. Acetylchinaldin od. aus *o*-Nitrocinnamylacetessigäther *E. Fischer* u. *H. Küsel* 165*a*; Uebf. in Chinolingelb durch Phtalsäureanhydrid, Verh. geg. Benzaldehyd u. Chlorzink, geg. Chinolin u. Benzotrchlorid *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 1085*a*; Uebf. in Farbstoff dch. Chinolin *W. Spalteholz* 1847*b*; in gelbe Farbstoffe dch. Phtalsäureanhydrid *E. Jacobsen* *P.* 1892*b*; Entst. a. Anilin, Nitrobenzol, Milchsäure u. Schwefelsäure, Condensation mit Benzaldehyd und Chlorzink *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2007*b*; Entst. aus Anilin dch. Paraldehyd, Uebf. in Tetrahydrochinaldin, Jodmethylat, Uebf. in Farbstoff *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2464*b*; in Chinaldinsäure dies. 2472*b*; Entst. aus Oxymethylchinaldin (Anilin durch Acetessigäther) *L. Knorr* 2596*b*; Darst. aus Anilin dch. Paraldehyd, Aldol, Acetal *G. Schultz* 2600*b*; Uebf. in Benzylidenchinaldin *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 2606*b*; Darst. aus aromatischen Basen durch Aldehyd *Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering* *P.* 2779*b*; Berichtigung *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2832*b*.
- Chinaldinsäure, Entst. aus Chinaldin, Eig., Anal., Salze *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2472*b*.
- Chinidin, Constitution *Z. H. Skraup* *R.* 2684*b*.
- Chinin, Verb. m. Chloral *G. Mazzara* *R.* 1880*b*; Nachweis dch. Ferrocyankalium *Vogel* *R.* 1888*b*; Verh. geg. Benzol *C. H. Wood* u. *E. L. Barret* *R.* 2310*b*; Const. *Z. H. Skraup* *R.* 2684*b*; Verh. geg. Nitrobenzaldehyd *G. Mazzara* *R.* 2685*b*; Uebf. in Cyanäthylchinin *A. Claus* u. *E. A. Merck* 2746*b*.
- Chinisatin, Entst. aus Chinisatinsäure, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *B. Homolka* 2220*b*.
- Chinisatinsäure, Entst. aus β - γ -Dioxy-carbostyryl durch Eisenchlorid, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Chinisatin dies. 2219*b*.
- Chinochromin, Entst. aus Chinovsäure dch. Schwefelsäure, Eig., Anal., *C. Liebermann* u. *F. Giesel* 989*a*.
- Chinolin, Einw. v. Bromacetophenon *W. Staedel* 24*a*; Uebf. in Methantrichinoiljodid durch Jodoform *O. Rhoussopoulos* 202*a*; Verh. gegen Chloroessigäther ders. 203*a*; Chlorirung zu Perchlorbenzol *W. Smith* u. *G. W. Davis* *R.* 243*a*; Uebf. in Chinophtalon *M. C. Traub* 297*a*; *F. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 513*a*; (aus Cinchonin) Ident. m. Leukolin (aus Theer), Uebf. in Chinolinsäure (Dicarbopyridinsäure) *S. Hoogewerff* u. *W. van Dorp* *R.* 425*a*; Uebf. in β -Chinolinsulfosäure *C. Riemerschmid* 721*a*; Uebf. in Aethylendichinoilchlorhydrat, —bromhydrat, Methylendichinoiljodhydrat *O. Rhoussopoulos* 878*a*; Einw. von Chloral ders. 881*a*; Uebf. in Chinolinresorcin, in Hydrochinonchinolin *K. Hock* 886*a*; in Chinolinroth dch. Chinaldin u. Benzotrchlorid *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 1087*a*; Verb. m. Aethylchlorid, Aethylbromid, Aethylnitrat, Amylbromid, Benzylchlorid *A. Claus* u. *F. Tosse* 1277*a*; Uebf. in Cyanin *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* *R.* 1381*a*. *R.* 1501*a*; Const. *C. Riedel* 1612*a*; Entst. aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Acetaldehyd *P. Friedländer* u. *C. F. Gohring* 1834*b*; Uebf. in Farbstoff dch. Chinaldin *W. Spalteholz* 1847*b*; in gelbe Farbstoffe dch. Phtalsäureanhydrid *E. Jacobsen*

- P.* 1892*b*; in rothe Farbstoffe *deh.* Benzalchlorid *ders.* *P.* 2541*b*; in gelbe Farbstoffe *ders.* *P.* 2942*b*.
- Chinolinbenzylchlorid, Uebf. in Benzylamidobenzoësäure; Formylbenzylamidobenzoësäure durch Permanganat *A. Claus* u. *F. Glyckherr* 1283*a*.
- α -Chinolincarbonsäure s. a. Chinaldinsäure.
- Chinolindisulfosäure, Entst. aus Tetrahydrochinolin, Barytsalz, Anal. *L. Hoffmann* u. *W. Königs* 736*a*.
- Chinolingelb, Entst. a. Steinkohlentheerchinolin oder aus Chinaldin, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink, Eig., Anal., Const. *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 1082*a*; s. a. Chinophtalon.
- Chinolinresorcin, Entst. aus Chinolin *deh.* Resorcin *K. Hock* 886*a*.
- Chinolinroth, Entst. aus Chinaldin, Chinolin u. Benzotrithlorid *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 1087*a*.
- Chinolsäure, Entst. aus Tetrahydrochinolin *deh.* Salpetersäure *J. Hoffmann* u. *W. Königs* 736*a*.
- Chinolinsäure, Uebf. in Oxychinolinsäure *W. Königs* u. *G. Körner* 2158*b*.
- β -Chinolinsulfosäure, Entst. aus Chinolin, Uebf. in β -Oxychinolin *C. Riemerschmied* 721*a*.
- Chinon, Einw. von Aminen *A. Hebrand* u. *T. Zincke* 1555*a*; Const. *L. Scheid* *R.* 1684*a*, *O. Hesse* *R.* 2767*b*.
- Chinondihydrürdicarbonsäure, Diäthylester, Const. *F. Herrmann* 1414*a*.
- Chinonhydrodicarbonsäureäther, Entst. aus Dibromacetessigäther *W. Wedel* *R.* 2288*b*.
- Chinontetrahydrürdicarbonsäure, Aethyl- u. Diäthylester, Uebf. in Chinondihydrürdicarbonsäure *F. Herrmann* 1413*a*.
- Chinophtalon, Entst. aus Chinolin *deh.* Phtalsäureanhydrid; Eig., Anal. Sulfosäuren *M. O. Traub* 297*a*, 878*b*; *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 513*a*, 1082*a*; Ident. m. Chinolingelb *dies.* 2602*b*.
- Chinovasäure, Entst. aus α - u. β -Chinovin; Eig., Anal., Uebf. in Bronzchinovasäure, Novasäure, Chinochromin *C. Liebermann* u. *F. Giesel* 982*a*, 986*a*.
- Chinoven, Entst. aus Chinovasäure, Eig. *A. C. Oudemans* *R.* 2770*a*.
- Chinovin, Zus., Uebf. in Chinovinsäure, Chinovit *ders.* *R.* 2770*b*.
- α -Chinovin, Entst. aus Cinchonrinden, Eig., Anal., *C. Liebermann* u. *F. Giesel* 929*a*.
- β -Chinovin, Entst. aus Cuprearinden, Eig., Anal. *dies.* 929*a*.
- Chinovinzucker, Entst. aus Chinovin, Eig., Anal. *dies.* 934*a*.
- Chokolade, quant. Analyse *R. Bensemann* 856*a*.
- Cholesterin, Vork. in Kuhmilch *Schmidt-Mülheim* *R.* 1108*a*.
- i*-Cholin, Entst. aus Aldehydammoniak *deh.* Jodmethyl, Eig., Anal. *G. Meyer* 207*a*, 1444*a*.
- Chrom, Best. in Gegenwart organischer Substanz *C. T. Pomroy* *R.* 1512*a*.
- Chrom Eisen, Darst. *L. Guétat* u. *J. Chavanne* *P.* 1891*b*.
- Chromeisenerz, *A. Cossa* u. *A. Arzruni* *R.* 1243*a*.
- Chromoxyd, Entst., Zus. *Godefroy* *R.* 2499*b*; titrimetr. Best. *B. Pawolleck* 3008*b*.
- Chromsäure, Verdrängung aus den Salzen *deh.* andere Säuren *Berthelot* *R.* 773*a*; Bildungswärme *ders.* *R.* 774*a*; Darst. saurer Salze *deh.* Kohlensäure aus Chromeisenstein *J. Pontius* *P.* 813*a*; maassanalytisches Verf. in Chromaten u. Dichromaten *C. Harvey* *R.* 975*a*; Darst. d. sauren Kaliumsalzes *P. Römer* *P.* 2778*b*.
- Chromselenat, Entst., Eig. *C. Taquet* *R.* 954*a*.

- Chromturmalin, Anal. *A. Cossa* u. *A. Arzruni* *R.* 1243*a*.
- Chrysen, Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 2881*b*.
- Chrysoïdin, Uebf. in braunen Farbstoff dch. Diazoverbindungen *Aktien-ges. f. Anilinfabr.* *P.* 1519*a*; in Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol), Azo-(*p*-Toluol-Phenylendiamin-Benzol), Azo-(*p*-Benzolsulfosäure-Phenylendiamin-Benzol), Azo-(*m*-Benzoesäure-Phenylendiamin-Benzol) *P. Griess* 2028*a*; in Azo-(Dibenzol-*m*-Phenylendiamin-Benzol) dch. Diazoazobenzol *ders.* 2036*b*.
- Cinchogerotin, Entst. aus Calisayarinde, Eig. *A. Helms* *R.* 1386*a*.
- Cinchonamin, Salze *Arnaud* *R.* 2522*b*.
- Cinchonidin, Uebf. in Cyanäthylcinchonidin *A. Claus* u. *E. A. Merck* 2745*b*.
- Cinchonin, Uebf. in Nitroxychinolin *H. Weidel* u. *K. Hazura* *R.* 84*a*; physiologische Eig. *O. de Coninck* *R.* 578*a*; Uebf. in Lepidin *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* *R.* 1381*a*.
- Cinchoninsäure, Const. *W. Königs* u. *G. Körner* 2157*b*.
- Cinnamylacetessigäther, Entst. aus Cinnamylchlorid dch. Natracetessigäther, Eig., Anal. *E. Fischer* u. *H. Kuzel* 166*a*.
- Cinnamyläthyllessigäther, Entst., Eig. *F. E. Matthews* *R.* 1372*a*.
- Cinnamyläthyllessigäther, Entst., Eig. *ders.* *R.* 1372*a*.
- Cinnolin, Entst. (?) aus Oxycinnolin dch. Reduktion *V. v. Richter* 682*a*.
- Citronenöl, Verh. gegen Fuchsin-schweflige Säure *H. Schiff* 2013*b*.
- Citronensäure, Eisensalze *R. Rother* *R.* 783*a*; trocken Dest. m. Kalk *S. Freydl* *R.* 963*a*; Wasserverlust, Werthschätzung d. Citronen *B. Grosjean* *R.* 3064*b*.
- Coccinin, Uebf. in Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, Acetylderiv. *H. Fürth* 2169*b*.
- Cochonille, Uebf. des Farbstoffs in Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ *ders.* 2169*b*.
- Cölestin, Uebf. in Strontiumcarbonat *F. J. Bolton* *P.* 814*a*; Löslichkeit in geschmolzenen Chloriden *A. Gorgeu* *R.* 1859*b*; Uebf. in Strontiumcarbonat *K. Lieber* *P.* 1890*b*.
- Cörolignol, Zus., Eig., Acetylderiv., Nitroderiv. *P. Pastrovich* *R.* 1236*a*.
- Coffein, Einw. von Salzsäure, Vergleich von künstl. m. natürlichem *F. Schmidt* *R.* 2682*b*. 2683*b*.
- Coffeinmethylhydroxyd, Eig., Einw. von Salzsäure *ders.* 2587*b*.
- Coks, Darst. *J. Jameson* *P.* 3079*b*.
- Colehicoïn, Verh. *S. Zeisel* *R.* 968*a*.
- Colehicin, Verh. *ders.* *R.* 968*a*.
- Collidin, Uebf. in Oktan dch. Jodwasserstoff *A. W. Hofmann* 591*a*.
- β -Collidin, Wasseraufnahme *W. O. de Coninck* *R.* 426*a*.
- Collidindicarbonsäuremethyläther, Entst. aus Dihydrocollidindicarbonsäuremethyläther, Eig., Anal., Salze *A. Hantzsch* 1947*b*.
- Colophonium, Dest. *A. Renard* *R.* 232*a*; Entst. von Methylalkohol bei Dest. *W. Kelbe* u. *J. Lwoff* 351*a*; trockene Dest. *A. Renard* *R.* 2525*b*.
- Colocynthin, Entst. aus Citrullus Colocynthis, Eig. *G. Henke* *R.* 1385*a*.
- Columbit, Auflösung dch. Fluorwasserstoff *L. Smith* *R.* 1886*b*.
- Concusconidin aus China-cuprea-Rinde, Eig. *O. Hesse* 62*a*.
- Concuseonin aus China-cuprea-Rinde, Eig. *ders.* 61*a*.
- Conglutin aus Lupinensamen, Verh. zu Salzlösungen *H. Ritthausen* *R.* 428*a*. 429*a*.
- Coniferin, Vorkommen in den verholzten Geweben der Zuckerrübe *E. O. v. Lippmann* 44*a*.
- Coniin, Einw. von Salzsäure auf Bromconiin *A. W. Hofmann* 559*a*; Verh. gegen Brom *ders.* 590*a*.
- Coniinsäure, Entst. aus Coniinu-rothan *C. Schotten* 643*a*.

- Conservirung von Speisen, Anw. von Borsture *J. Forster* 1756 *b*; von Milch *O. v. Roeden* P. 2943 *b*.
- Conservierungsmittel, Darst. aus Metaborsäure, deren Salzen, Soda u. Potasche *T. E. Wilkins* P. 2943 *b*.
- Crotonaldehyd, Darst., Reaktionen *J. B. Newbury* R. 2287 *b*; Einw. v. Ammoniak *A. Combes* R. 2288 *b*; Entst. aus Acetylaldehyd *A. Michael* u. *A. Kopp* R. 2501 *b*.
- Crotensäure, Uebf. in Chloroxybuttersäure dch. Unterchlorigensäure, Propylenoxycarbonsäure *P. Melikoff* 1269 *a*.
- i*-Crotensäure, Uebf. in Chloroxybuttersäure *P. Melikoff* 1268 *a*.
- i*-Crotylchlorid, Entst. aus *i*-Butylen, Eig. *M. Scheschukow* R. 1869 *b*.
- Cryptidin, Entst. aus Xylidinaacrolein *A. R. Leeds* 289 *a*.
- Cumarilsäure, Entst. aus Cumarindibromid, Eig., Salze, Uebf. in Hydrocumarilsäure, Cumaron, Const. *R. Fittig* u. *G. Ebert* R. 413 *a*.
- Cumarindibromid, Uebf. in Cumarilsäure *dies.* R. 412 *a*.
- Cumaron, Entst. aus Cumarilsäure dch. Kalk, Eig., Dibromid, Const. *dies.* R. 413 *a*.
- Cumidin, Farbstoff dch. Dibromnaphthol *R. Mehlola* R. 571 *a*; Darst. aus Xylidin, Uebf. in Azofarben *Aktiengesellsch. für Anilinfabrikation* P. 1121 *a*.
- Cuminaldoxim, Entst. aus Cuminol, Eig., Anal. *B. Westenberger* 2994 *b*.
- Cuminol, Uebf. in Cuminaldoxim *dies.* 2994 *b*.
- Cuminsäure, Darst. aus Cuminol, Eig. *R. Meyer* R. 2675 *b*.
- ps*-Cumolsulfamid, Uebf. in Xylylsulfaminsäure, Xylidinsulfaminsäure, Trimollithsulfaminsäure *O. Jacobsen* u. *H. Meyer* 190 *a*.
- Curcumaöl, Isolirung von Turmerol, Curcumin *C. L. Jackson* u. *A. Menke* R. 571 *a*.
- Curcumin, Uebf. in Curcumindihydrür (Anhydrid), Curcumintetrambromür, Pentabromcurcumindibromür *dies.* R. 572 *a*.
- Cusparin, Isolirung aus Angusturarinde, Eig., Salze *Kürner* u. *C. Bühringer* R. 2305 *b*.
- Cyancarbimidamidobenzoësäure, Uebf. in Phenylbenzglycoeyamin, β -Naphtylbenzglycoeyamin, Amidophenylbenzglycoeyamin *P. Griess* 336 *a*.
- Cyanin, Entst. aus Chinolin *S. Hoo-gewerff* u. *W. A. van Dorp* R. 1881 *a*.
- α -Cyannaphthalin, Darst. aus Naphthalinsulfosäure dch. Kaliumferrocyanid, Uebf. in Naphtoësäure *P. Boessneck* 639 *a*.
- Cyanpropionamid, Entst. aus Aethylencyanid, Eig., Anal. *A. Pinner* 360 *a*.
- Cyanpyren, Entst. aus Pyrensulfosäure, Uebf. in Pyrencarbonsäure *G. Goldschmidt* R. 1239 *a*.
- Cyansilber, Nachweis sehr geringer Mengen *C. L. Bloxam* R. 2535 *b*.
- Cyanursäure, Verh. gegen Brom *E. Mulder* R. 390 *a*; Aethyläther, Verh. *dies.* R. 2763 *b*.
- i*-Cyanursäure, Verh. gegen Brom *dies.* R. 390 *a*.
- Cyanverbindungen, Darst. aus Stickstoff, Kohle, Baryumcarbonat, Ueberführung in Ammoniak *L. Mond* P. 979 *a*.
- Cyanwasserstoff, Erzeugung von einem Myriapoden *C. Goldensteeden-Egeling* R. 92 *a*; Vertheilung im Organismus des Menschen bei Vergiftung *C. Bischoff* 1351 *a*; Bildung *K. W. J. Schuur* R. 2669 *b*; Nachweis bei gerichtlich chem. Untersuchungen *H. Beckurts* u. *P. Schönfeldt* R. 2690 *b*; Einw. auf organische Basen *A. Claus* und *E. A. Merck* 2737 *b*; Phenolphthaleïn als Indikator bei Best. *P. Macewan* R. 2939 *b*.

- Cyanwasserstoffsäuresquibromhydrat, Entst., Eig., Anal. *L. Claisen u. F. Mathews* 311a.
- Cyanwasserstoffsäuresquichlorhydrat, Entst., Eig., Anal., Verh. *dies.* 309a.
- m-i*-Cymidin, Entst. aus *i*-Cymol, Eig., Salze, Acetyl-, Benzoyl-, Phtalylverb., Uebf. in Benzoylamidotoluylsäure, *i*-Cyminylearbylamin, *i*-Cyminylharnstoff, Di-*i*-cyminylharnstoff, Nitro-*i*-cymidin, *i*-Cymidinsulfosäure *W. Kelbe u. C. Warth* R. 2923b.
- i*-Cymidinsulfosäure, Entst. aus *m-i*-Cymidin *dies.* R. 2924b.
- i*-Cyminylearbylamin, Entst. aus *m-i*-Cymidin, Eig. *dies.* R. 2923b.
- i*-Cyminylharnstoff, Entst. aus *m-i*-Cymidin, Eig. *dies.* R. 2923b.
- i*-Cyminylurethan, Entst. aus *m-i*-Cymidin, Eig. *dies.* R. 2924b.
- Cymol, Bild. aus Terpen *L. Naudin* R. 799a; Uebf. in Dinitrotoluol *P. Orlow* R. 800a; in Aldehyde dch. Chlorechromsäure *A. Étard* R. 2921b; Einw. v. Chlor *G. Errera* R. 2923b.
- m*-Cymol aus Campher, Uebf. in Cymolsulfosäure *P. Spica* R. 791a; Entst. aus Campher dch. Chlorzink *H. E. Armstrong und A. K. Miller* 2258b.
- m-i*-Cymol, Darst., Uebf. in Cymolsulfosäuren *dies.* 2748b.
- p*-Cymol aus Campher, Uebf. in zwei isomere Sulfosäuren *P. Spica* R. 791a.
- i*-Cymol, Uebf. in *m-i*-Cymidin *W. Kelbe u. C. Warth* R. 2923b.
- β -Cymolsulfamid, Entst. aus Bromcymol, Eig., Uebf. in β -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure *J. Remsen und W. C. Day* R. 2511b.
- Cymolsulfosäure, Geschichte *C. Paternò* 1297a. 2713b, *A. Claus* 1603a.
- m*-Cymolsulfosäure, Entst. aus *m*-Cymol aus Campher, Baryumsalz *P. Spica* R. 791a.
- m-i*-Cymolsulfosäure, Uebf. in Tetrachloreymol, Trichloreymolsulfosäure *W. Kelbe* 617a, *H. E. Armstrong u. A. K. Miller* 2748b.
- p*-Cymolsulfosäure, 2isomere, Darst. aus *p*-Cymol, aus Campher *P. Spica* R. 791a; Geschichte *A. Claus* 1015a.

D.

- Damulursäure, s. u. *C. Schotten* R. 1510a.
- Damolsäure, s. u. *ders.* R. 1510a.
- Dämpfe, Bez. zwischen Spannung u. Temperatur der gesättigten — *A. Jarolimék* R. 1211a.
- Dampfdichte, Vereinfachung der *V. Meyor'schen* Bestimm.-Methode *H. Schwarz* 1051a; Bestimmungsmethode *B. Pawlewski* 1293a.
- Danburit von Scopi in Graubündten, *Zus. E. Ludwig* R. 388a.
- Darmsteine, *Zus. einiger* — *F. Schuberger* R. 251a.
- Darmparasiten, Sauerstoffbedürfnis *G. Bunge* R. 2932b.
- Decan (*norm.*), Entst. aus Oktylbromid dch. Aethylbromid, Eig., *B. Lachowicz* R. 2663b.
- Decylalkohol (*norm.*), Entst. aus Caprinsäure, Eig., Anal., Acetyläther *F. Krafft* 1718b.
- Decylen, Entst. aus Di-*i*-amyl, Eig. *B. Lachowicz* R. 2663b.
- Dehydropiperidin, Entst. aus Nitrodehydropiperidylurethan, Eigensch. *C. Schotten* 646a.
- Desoxyamalinsäure, Entst., Eig. *E. Fischer u. L. Reese* R. 3071b.
- Desoxybenzoin, Dibromderivat, Verh. geg. Ammoniak *W. Städler* 24a.
- Destillation, fraktionirte, unter vermindertem Druck *L. T. Thorne* 1327a. 2278b; Siedrohr zur fraktionirten Destillation *C. Winssinger* 2640b.
- Dextrin, Verhältniss zur Maltose in Malzwürzen *J. West-Knights* R. 438a.

- Dextrose, Verh. zu ammon-alkalischer Silberlösung *B. Tollens* 921a.
- Diabas von Weilburg, chemische u. mikroskopische Unters. *W. Will* u. *K. Albrecht* 1323a.
- Diacetonamin, Ueberf. in Benzdiacetonamin deh. Benzaldehyd *E. Fischer* 2237b.
- Diacetyläthylessigäther, Entst., *Eig. H. Elion* R. 1368a.
- Diacetylchlorhydrochinon, Entstehung, *Eig. B. Scheid* R. 1684a.
- Diacetylessigäther, Entsteh., *Eig. H. Elion* R. 2762b.
- Diacetyl-*m*-phenylendiamin, Entst. deh. Acetamid *W. Kelbe* 1200a.
- Diacetyltresorein, Einw. von Salpetersäure *C. Schiaparelli* u. *M. Abelli* 872a.
- Diacetyl-*m*-toluylendiamin, Entst. deh. Acetamid *W. Kelbe* 1200a.
- Diäthoxycumarilsäure, Entsteh. aus Bromdiäthyläsculetin, *Eigensch. W. Will* 2119b.
- Diäthylacetessigäther, Einw. von Chlor *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 1554a; Uebf. in *i*-Nitrosotriäthylessigsäureäther *B. Westenberger* 2997a.
- Diäthylacetessigsäure, Entst. aus d. Ester, *Eig.*, Salze, Uebf. in Diäthyluceton *M. Ceresole* 830a.
- Diäthylacetophenon, Entst. aus Diäthylbenzoylessigsäure, *Eig.*, Anal. *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2131b.
- Diäthyläsculetin, Entsteh. aus Äsculetin, *Eig.*, Anal., Uebf. in Triäthyläsculetinsäure, Bromdiäthyläsculetin *W. Will* 2107b.
- Diäthylallylamin, Sdp., Uebf. in Oxypropyldiäthylamin *C. Liebermann* u. *C. Paal* 526a.
- Diäthyl-*o*-amidozimmtsäure, Entst. aus *o*-Amidozimmtsäure, *Eig.*, Anal. *E. Fischer* u. *H. Kuzel* 653a.
- Diäthylamin, Dichte und Ausdehnungscoefficient *A. C. Oudemans* R. 390a; Verh. geg. Schwefelwasserstoff *Isambert* R. 951a; Uebf. in Diäthylsulfaminsäure *F. Reilstein* u. *E. Wiegand* 1266b.
- Diäthylanilin, Entst. aus Anilin *W. Stüdel* P. 816a; Uebf. in Tetranitroäthylanilin, Dinitroäthylanilin *P. van Romburgh* R. 1376a; Uebf. in Dinitroäthylanilin *ders.* R. 1496a; Uebf. in schwefelhaltigen blauen Farbstoff *Lembach* und *Schleicher* P. 1891b.
- Diäthylanilinazylin, Anal., Const., Kryst., Salze, Perjodid, Uebf. in Nitroäthylanilin, Diäthyl-*p*-phenylendiamin, Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 1416a; Uebf. in Dimethyldiäthyl-*p*-phenylendiamin, Dinitroäthylanilin *ders.* R. 2768b.
- Diäthylbenzoëdisulfosäure, Salze, Entst. aus Benzoëdisulfosäure *F. Stengel* R. 2303b.
- Diäthylbenzol, Oxydation *Allen* u. *Underwood* R. 2510a.
- p*-Diäthylbenzolsulfosäure, Entstehung, Salze *H. Aschenbrandt* R. 416a.
- Diäthylbenzoylessigsäure, Entst. aus Äthylbenzoylessigäther, *Eig.*, Anal., Uebf. in Diäthylacetophenon *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2131b.
- Diäthylcurcumin, Uebf. in Diäthylcurcuminindihydrür *C. Jackson* und *A. Menke* R. 572a.
- Diäthylharnstoff(unsymm.), Entst., *Eig. A. P. N. Franchimont* R. 2675b.
- Diäthylindigo, Entst. aus Äthyl-*ps*-isatin- α -äthyloxim deh. Reduktion, *Eig.*, Anal. *A. Baeyer* 2201b.
- Diäthylloxypropylamin, Entsteh. aus Diäthylallylamin *C. Liebermann* u. *C. Paal* 533a.
- Diäthyl-*p*-phenylendiamin, Uebf. in Diäthylsafranin, Tetraäthylsafranin *R. Nietzki* 470a; Einw. von Dimethylanilin u. Kaliumbichromat *R. Bindschedler* 867a; Entst. aus Diäthylanilinazylin oder Nitrosoäthylanilin, *Eig.*, Anal., Kryst., 210*

- Uebf. in Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin
E. Lippmann u. *F. Fleissner* 1425 *a*.
- Diäthylsaffrain, 2 isomere, Entst.
aus Diäthyl-*p*-phenylendiamin dch.
Anilin, Platinsalze, Acetylderivate
R. Nietzki 470 *a*.
- Diäthylsulfaminsäure, Entst. aus
Diäthylamin, Salz *F. Beilstein* u.
E. Wiegand 1266 *a*.
- Diäthyl-*o*-toluidin, Entst., Eig.
H. Reinhardt u. *W. Stüdel* 31 *a*.
- Diäthyl-*m-p*-toluylendithio-
harnstoff, Entst. aus Toluylen-
diamindch. Aethylsenfö, Eig. *E. Lell-*
mann *R.* 2767 *b*.
- Diallylamin, Entst. aus Allylchlorid
dch. Allylamin, Uebf. in Pyrrolidiv.
dch. Schwefelsäure *C. Liebermann*
u. *A. Hayen* 1641 *a*.
- Diallyl-*m*-phenylendithioharn-
stoff, Entst. aus *m*-Phenylendiamin
dch. Allylsenfö, Eig. *E. Lellmann*
R. 2767 *b*.
- Diallyl-*p*-phenylendithioharn-
stoff, Entst. aus *o*-Phenylendiamin
dch. Allylsenfö, Eig. *ders.* *R.* 2767 *b*.
- Dialyse eiweißhaltiger Substanzen
unter Anw. v. Chloroformwasser od.
Aether *H. Struve* *R.* 1505 *a*.
- Diamenylbenzol, Entst. aus Amenyl-
benzol *F. W. Dafert* *R.* 2511 *b*.
- Diamid, Unterscheidung von Mon-
amid, Einw. von Zinkäthyl *H. Gal*
R. 1367 *a*.
- Di-*o*-amidoanthrachinon, Entst.
aus Di-*o*-nitroanthrachinon, Eig.,
Anal., Acetylderivat, Uebf. in Anthra-
rufin *H. Römer* 366 *a*.
- Diamidobenzhydrol, Entst. aus
 β -Diamidobenzophenon, Eig., Salze,
Acetylderiv. *W. Stüdel* *R.* 2303 *b*.
- α -Diamidobenzophenon, Entst.,
Eig., Sulfat, Uebf. in Dioxybenzo-
phenon *ders.* *R.* 2302 *b*.
- β -Diamidobenzophenon, Uebf. in
Diamidobenzhydrol, Dioxybenzo-
phenon *ders.* *R.* 2303 *b*.
- γ -Diamidobenzophenon, Entst.,
Eig., Acetylderiv. *ders.* 2302 *b*.
- Diamidobenzylsulfosäure, Entst.
aus Dinitrobenzylsulfosäure *G. Mohr*
R. 2926 *b*.
- Diamidocarboxamidophenol,
Const. *F. A. Kalkhoff* 1829 *b*.
- p*-Diamidodiphenylamin, Uebf.
in Safranin dch. aromatische Amine
R. Nietzki 465 *a*.
- Diamidodiphenylketonxyd,
Entst., Eig. *A. G. Perkin* *R.* 1379 *a*.
- Diamidogajakol, Entst. aus Di-
nitroguajakol, Eig., Zindoppelsalz
J. Herzig *R.* 421 *a*.
- Diamidohomobenzophenon, Ent-
steh. aus Rosanilin dch. Wasser,
Eig., Anal., Benzoylderiv. *C. Lieber-*
mann 1929 *b*.
- Diamidohydrozimmtsäure, s. a.
p-Amidophenylalanin.
- Diamidophenyltolylmethan,
Entst. aus Tolylenazoxytolyl dch.
Reduktion, Eigensch., Acetylderiv.
H. Klinger 945 *a*.
- Diamidoresorcin, isomer, Entst.
aus Dinitroresorcin, Chlorhydrat,
Uebf. in Diimidoresorcin *P. G. W.*
Typke 555 *a*.
- Diamidostrychnin, Entst. aus Di-
nitrostrychnin, Eig., Salze *Hanriot*
R. 968 *a*.
- Diamidotoluol, Uebf. in Anhydro-
amidooxalytoluidsäure *O. Hinsberg*
1525 *a*.
- Di-*i*-amyl, Entst. aus Amylbromid,
Eig., Uebf. in Decylen *B. Lachowicz*
R. 2663 *b*.
- Diamylacetal, Entst., Eig. *Bach-*
mann *R.* 1372 *a*.
- Diamylanilinazylin, Perjodid,
Salze *E. Lippmann* u. *F. Fleissner*
1419 *a*. 1421 *a*.
- Dianilidochinon, Eig. *A. Hildebrand*
u. *T. Zincke* 1556 *a*.
- Dianilidophosphorhydrat, Entst.
aus Anilin dch. Phosphortrichlorid
L. Jackson u. *A. Menke* *R.* 569 *a*.

- Dianilidotoluchinon, Entsteh. aus Toluchinon, Eig., Anal., Anilid, Uebf. in Anilidooxytoluchinon, Di-oxytoluchinon *D. von Hagen* und *T. Zincke* 1560a.
- Dianthramin, Entst. aus Anthramin, Eig., Anal., Uebf. in Dimethylanthramin *A. Bollert* 1686a.
- Diazoamidobenzol, Uebf. in Amidobenzol, Azophenin, Indulin *O. N. Witt* u. *K. Thomas* R. 1102a.
- Diazoazobenzol, Uebf. in Azo-(Dibenzol-*m*-Phenylendiamin) durch *m*-Phenylendiamin, in Azo-(Dibenzol-Toluyldiamin), in Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin-Benzol) *P. Griess* 2033b.
- Diazobenzolsulfosäure, Uebf. in Azo-(*p*-Benzolsulfosäure-Benzol-*m*-Phenylendiamin) dch. *m*-Phenylendiamin, in Azo-(*p*-Benzolsulfosäure-Benzol-Toluyldiamin) *ders.* 2035b.
- Diazobenzol, Uebf. von Chrysoidin in Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol) *ders.* 2028; von Azo-*p*-toluolphenylendiamin in Azo-(Benzol-Phenylendiamin-*p*-Toluol) *ders.* 2029b; Uebf. von Indoxyl in Phenylazoindoxyl *A. Baeyer* 2190b.
- Diazobenzolimid, Entst. aus Acetonphenylhydrazin *H. Reisenegger* 662a.
- Diazobenzolsulfosäure, Verh. geg. Aldehyde (Reaktion) *F. Penzoldt* u. *E. Fischer* 657a; Uebf. von Chrysoidin in Azo-(*p*-Benzolsulfosäure-*m*-Phenylendiamin-Benzol) *P. Griess* 2032b.
- p*-Diazobenzolsulfosäure, Einw. auf *o*- u. *p*-Nitrophenol *R. Meyer* u. *H. Kreis* 1331a.
- Diazoresorufin, Entst. aus Nitrosoresorcin dch. Resorcin u. Schwefelsäure *A. Fèvre* R. 1101a.
- p*-Diazotoluol, Uebf. von Chrysoidin in Azo-(*p*-Toluol-*m*-Phenylendiamin-Benzol), von β -Azonaphtalin-Phenylendiamin in Azo-(*p*-Toluol-Phenylendiamin- β -Naphtalin) *P. Griess* 2031b.
- Diazoverbindungen, Cönst. *K. Erlenmeyer* 1457a; Darst. dch. Zink u. salpetersaure Salze *R. Mühlau* P. 3080b.
- Diazoxylol, Verh. geg. β -Naphtoltrisulfosäure *J. Lewinstein* 462a; Uebf. von β -Naphtoldisulfosäure in bordeauxrothe Farbstoffe *Farbwerke, vorm Meister, Lucius & Brüning* P. 981a.
- Diazozimmtsäure, Uebf. in *o*-Chlorzimmtsäure, *o*-Jodzimmtsäure *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2036b.
- m*-Diazozimmtsäure, Ueberf. in *m*-Chlorzimmtsäure, *m*-Jodzimmtsäure *ders.* 2038b.
- p*-Diazozimmtsäure, Ueberf. in *p*-Chlorzimmtsäure, *p*-Jodzimmtsäure *ders.* 2039b.
- Dibenzhydroxamsäure, Entst. aus Benzoycyanid durch Hydroxylamin *Ad. Müller* 1621a.
- Dibenzoilresorcin, Uebf. in Nitrosoresorcin *C. Schiaparelli* u. *M. Abelli* 872a.
- Dibenzoylamidohomobenzophenon, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1930b.
- Dibenzoyldiamidohomobenzophenon, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1929b.
- Dibenzoylessigsäure, Entst. aus Benzoylessigäther, Eig., Anal., Silbersalz, Uebf. in Dibenzoylmethan *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2133b.
- Dibenzoylmethan, Entst. aus Dibenzoylessigsäure, Eig., Anal., Uebf. in Tribenzoylmethan *ders.* 2134b.
- Dibenzoylphenylglycerinsäure, Entst. aus Phenylglycerinsäure, Eig., Anal., Aethylester *A. Lipp* 1290a.
- Dibenzyl, Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 2877b.
- Dibenzylhydrochinon, Entsteh., Eig., Uebf. in Dibenzylnitrohydro-

- chinon *H. Schiff* und *G. Pellizzari* *R.* 3072*b*.
- Dibenzylhydroxylamin, Entst. aus Benzylchlorid dch. Hydroxylamin, Eig., Anal., Chlorhydrat *C. Schramm* 2184*b*.
- Dibenzylketon Bromderiv, Verh. geg. Ammoniak *W. Stüdel* 24*a*.
- Dibenzylnitrohydrochinon, Entsteh. aus Dibenzylhydrochinon, Eig. *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* *R.* 3073*b*.
- Dibenzylphenylsulfonessigäther, Entsteh. aus Benzylphenylsulfonessigäther, Eig. *A. Michael* u. *A. M. Comey* *R.* 2300*b*.
- Dibenzylpyrocatechin, Entst. aus Pyrocatechin, Eig. *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* *R.* 3073*b*.
- Dibenzylresorcin, Entst. aus Resorcin *dies.* *R.* 3073*b*.
- Dibromacetessigäther, Uebf. in Chinonhydrodicarbonsäureäther *W. Wedel* *R.* 2288*b*.
- Dibromacetophenon, Ueberf. in Phenylglyoxim dch. Hydroxylamin *C. Schramm* 2186*b*.
- Dibrom-*ps*-acetylpyrrol, Entst., Eig., Anal. *G. L. Ciamician* und *W. Dennstedt* 2355*b*.
- Dibromacrylsäure von Fittig und Petri, Const. *H. B. Hill* *R.* 80*a*.
- β -Dibromacrylsäure, Ueberf. in Tetrabrompropionsäure *C. F. Mabery* u. *F. C. Robinson* *R.* 2919*b*.
- Dibromäthylacetessigäther, Entsteh., Eig. *W. Wedel* *R.* 2289*b*.
- α -Dibromäthylen, Const. *A. Michael* *R.* 2499*b*.
- s*-Dibromäthylen, Einw. auf Benzol dch. Aluminiumbromid, Entsteh. von Dibenzyl, Anthracen *R. Anschütz* 622*a*.
- Dibromäthylenbromid, Uebf. in Dibromäthylen *A. Sabanejeff* *R.* 1221*a*.
- Dibromäthylisatoäthylloxim, Entst., Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *W. Constock* 1711*b*.
- Dibrom-*m*-amidobenzolsulfosäure, Uebf. in Tetrabromazobenzoldisulfosäure *P. Rodatz* *R.* 237*a*.
- Dibrom-*p*-amidobenzolsulfosäure, Uebf. in Tetrabromazobenzol-*p*-disulfosäure *ders.* *R.* 238*a*.
- Dibromamidophenol, Eig., Uebf. in Dibromchinonphenolimid *R. Mühlau* 2849*b*.
- Dibromanisäure, Uebf. in Methyläther *L. Balbiano* *R.* 1233*a*.
- Dibromazobenzoldisulfosäure, Entst. aus Tetrabromazobenzoldisulfosäure *P. Rodatz* *R.* 238*a*.
- Dibrom-*p*-azotoluoldi-*o*-sulfosäure, Entst. aus Bromamidotoluolsulfosäure, Eig., Salze *O. Kornatzki* *R.* 2922*b*.
- Dibrombarbitursäure, Uebf. von Harnstoff in Thiopseudoharnsäure, von Rhodansalzen in Rhodanbarbitursäuresalze *W. Trzcinski* 1057*a*.
- p*-Dibrombenzol, Ueberf. in *p*-Diäthylbenzol, *p*-Aethylbrombenzol *H. Aschenbrandt* *R.* 417*a*; Uebf. in *p*-Di-norm-propylbenzol *H. Körner* *R.* 417*a*.
- Dibrombernsteinsäure, Uebf. in Aethoxybrombernsteinsäure *E. Mulder* u. *H. J. Hamburger* *R.* 401*a*.
- Dibromcampher, Uebf. in Bromdinitromethan *J. Kachler* u. *F. Spitzer* 1311*a*; Darst. der isomeren *J. Kachler* *R.* 2311*b*.
- α -Dibromcampher, Uebf. in Bromdinitromethan *ders.* u. *F. F. Spitzer* *R.* 2524*b*.
- β -Dibromcampher, Verh. gegen Salpetersäure, Uebf. in Oxycampher *dies.* *R.* 2524*b*.
- Dibromchinonchlorimid, Entst. aus Dibrom-*p*-nitrophenol, Eig., Anal., Uebf. in Dibromchinonphenolimid, Leukodibromchinonphenolimid *R. Mühlau* 2845*b*.
- Dibromchinonphenolimid, Entst. aus Dibromchinonchlorimid, Eig., Anal. *R. Mühlau* 2845*b*.

- Dibrom-*ps*-cumol s. a. *H. Süssenguth R. 242a.*
- Dibromdiazophenol, Entst. aus Tribromdiazobenzol, *Eig. H. Silberstein R. 794a.*
- Dibromdinitromethan, Entst. aus aromatischen od. der Fettreihe angehörenden Bromiden *S. M. Losanitsch 51a*; s. a. *Kachler u. F. Spitzer 1312a*; *Zus. S. M. Losanitsch 2731a.*
- Dibromdiphenopropionsäure, Entsteh., *Eig., Anal. C. Böttinger 2073b.*
- Dibromdiphenylenketon, Entst., *Eig. W. R. Hodgkinson und F. E. Matthews R. 1103a.*
- α -Dibromdiphenylenketon, Entsteh. aus Dibromfluorendeh. Chromsäure, *Eig., Anal. J. Holm 1081a.*
- β -Dibromdiphenylenketon, Entsteh. aus Dibromfluorendeh. Chromsäure, *Eig., Anal., Uebf. in Dibromphenylbenzoesäure ders. 1081a.*
- Dibromdiphenylenketonoxyd, Entst., *Eig. A. G. Perkin R. 1379a.*
- Dibrom-*p*-di-(*norm.*)-propylbenzol, Entst., *Eig. H. Körner R. 417a.*
- Dibromfluoren, Uebf. in Dibromdiphenylenketon durch Chromsäure *J. Holm 1081a.*
- α -Dibromfluoren, Entsteh., *Eig. W. Hodgkinson und F. E. Matthews R. 1103a.*
- Dibromisatoäthyloxim, Entsteh., *Eig., Anal. A. Baeyer u. W. Comstock 1711b.*
- Dibromisatoxim, Entst. aus Dibromisatin, *Eig., Anal., Uebf. in Dibromisatoäthyloxim, Dibromäthylisatoäthyloxim dies. 1711b.*
- Dibrommesitylen, Entsteh., *Eig., Uebf. in Dinitrobrommesitylen, Dibrommesitylensäure H. Süssenguth R. 242a.*
- Dibrommesitylensäure, Entst. aus Dibrommesitylen, *Eig., Salze ders. R. 242a.*
- Dibromnaphthalin, Entst. aus Brom- β -naphthol durch Phosphorbromür, *Ident. F. Canzoneri R. 422a.*
- α -Dibromnaphthalin, Entsteh. aus β -Acetnaphthalid, *Eig. R. Meldola R. 421a.*
- Dibromnaphthol, Uebf. v. Diphenylamin in Diphenylaminblau, v. Benzaldehyd u. Diphenylamin in Diphenylamingrün u. s. w. *R. Meldola R. 571a.*
- Dibrom- α -naphthol, *Const. R. Mühlau 2854b.*
- Dibromnitrotoluolsulfosäure, Entst. aus *p*-Bromtoluoldisulfosäure, *Salze O. Kornatzki R. 2922b.*
- Dibromnitrosoresorcin, Entsteh. aus Nitrosoresorcin, *Eig. A. Fèvre R. 1101a.*
- Dibromoxychinolin, *cfr. O. Fischer 713a.*
- Dibromoxyltetrabromdiphenochinon, Entst. aus Tribromresorcinbrom *R. Benedikt R. 1228a.*
- Dibromoxyphenyläthylen, Entst. aus Tribromäthylen durch Phenolkalium, Ueberf. in Tetrabromoxyphenyläthan, Bromoxyphenylacetylen *A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch R. 1218a.*
- Dibromoxyppyridin, Entsteh. aus Ammonchelidonsäure, *Eig., Salze, Methyläther A. Lieben u. I. Haitinger 1262a.*
- Dibromphenylbenzoesäure, Entsteh. aus β -Dibromdiphenylenketon, *Eig. J. Holm 1082a.*
- α -Dibromphenylpyridindicarbonsäure, Entsteh., *Eig., Salze, J. H. Skraup u. A. Cobenzl R. 2303b.*
- Dibrompiperhydronsäure s. a. *E. Bari R. 414a.*
- Dibrompyrenchinon, Entst., *Eig. G. Goldschmidt R. 1501a.*
- Dibrompyridin, Entst. aus Acetylpiperidin, *Sdp. A. W. Hofmann 588a.*
- Dibrompyrokresol, Entsteh. aus Pyrokresol, *Eig., Anal. H. Schwarz 2143b.*

- Dibromtetraäthylbenzol, Entst.,
Eig. *K. Galle* 1747*b*.
- Dibromtetrahydrochinolin, Ent-
steh. aus Tetrahydrochinolin, Eig.,
Anal., Nitrosoderiv. *L. Hoffmann* u.
W. Königs 737*a*.
- Dibromthiophen, Entst. aus Thio-
phen, Eig., Anal. *V. Meyer* 1469*a*.
- Dibromtoluchinon, Entst. aus To-
luchinon, Schmp. *G. Spica* R. 793*a*.
- Dibutylanilin, Perjodid *E. Lipp-*
mann u. *F. Fleissner* 1421*a*.
- Di-*i*-butylglycol, Entst. aus *i*-Bu-
tylaldehyd, Eig., Acetylderiv. *W.*
Fossek R. 2518*b*.
- Dicarbocaprolactonsäure, Entst.
aus Allyläthylen-tricarbon-säure, Eig.,
Salze, Ueberf. in Carbocaprolacton-
säure *E. Hjelt* 1258.
- Dicarbontetracarbon-säure,
Aether, Darst., Uebf. in Fumarsäure,
Acetylen-tetracarbon-säure-ester *M.*
Conrad u. *M. Guthzeit* 2631*b*.
- Dicarboxäthylamarin, Entst. aus
Amarin dch. Chlorkohlensäureäther,
Eig. *R. Bahrmann* R. 1379*a*.
- Dichloracetessigäther, Uebf. in
Dichlordibromacetessigäther *M. Con-*
rad u. *M. Guthzeit* 1551*a*.
- α -Dichloracrylsäure, Entst. aus
Perchlorpyrocollperchlorid, Salze *G.*
L. Ciamician u. *P. Silber* 2392*b*.
- m*-Dichlorchinon, Kryst., Const.,
Uebf. in Dichlorhydrochinon, Dichlor-
m-dibromchinon *S. Levy* 1444*a*.
- Dichlorchinondianilid, Entst. aus
Tetrachlorchinon *M. Andresen* R.
3067*b*.
- α - γ -Dichlorcrotonaldehyd, Ent-
steh. aus Chloraldehyd, Eig., Uebf.
in Dichlordibrombutyraldehyd, Tri-
chlorbutyraldehyd *K. Natterer* R.
2501*b*.
- Dichlordibromacetessigäther,
Entst., Eig., Uebf. in Dichlordibrom-
aceton *M. Conrad* und *M. Guthzeit*
1551*a*.
- Dichlordibromaceton, Entst. aus
Dichlordibromacetessigäther *dieselb.*
1552*a*.
- Dichlordibromäthan, Entst. aus
Acetyldibromid, Eig., Ueberf. in
Acetylenchlorbromid *A. Sabanejeff*
R. 1221*a*.
- Dichlordibrombutyraldehyd,
Entsteh. aus Dichlorcrotonaldehyd,
Eig. *K. Natterer* R. 2501*b*.
- m*-Dichlor-*m*-dibromchinon, Ent-
steh. aus *m*-Dichlorchinon, Eig., Anal.,
Kryst., Hydrochinon, Uebf. in Chlor-
bromanilsäure *S. Levy* 1447*a*.
- m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochi-
non, Entst., Eig., Anal., Krystall.
S. Levy 1447*a*.
- α -Dichlordibrompropionsäure,
Kryst. *H. B. Hill* u. *C. F. Mabery*
R. 80*a*.
- Dichlordibromtetraoxydiphe-
nyl, Entst. aus Dichloroxydichlor-
dibromdiphenochinon, Eig. *R. Bene-*
dikt R. 1229*a*.
- Dichloressigsäure, Einwirk. auf
o-Toluidin, *p*-Toluidin *P. J. Meyer*
925*a*; Einw. auf aromatische sub-
stituirte Amine *ders.* 2261*b*.
- Dichlorfluoren, Entst., Eig. *W. R.*
Holkinson und *F. E. Matthews*
R. 1103*a*.
- m*-Dichlorhydrochinon, Diacetyl-,
Dibenzoylderiv. *S. Levy* 1445*a*.
- Dichlor-*o*-kresol, Entst. aus Kresol,
Eig., Anal., Uebf. in Trichlortolu-
chinon *A. Claus* und *P. Riemann*
1601*a*.
- Dichlor-*p*-kresol, Entst. aus Kresol,
Eig., Uebf. in Dichlor-*p*-oxybenzö-
säure *dies.* 1598*a*.
- Dichlormalëinimid, Entst. aus Per-
chlorpyrocollperchlorid, Eig., Anal.,
Entst. aus Succinimid, Uebf. in Di-
chlormaleinsäure, α -Dichloracrylsäure
G. L. Ciamician u. *P. Silber* 2395*b*.
- Dichlormaleinsäure, Entsteh. aus
Dichlormalëinimid, Eig., Anal. *dies.*
2396*b*.

- Dichlormesitylon, Uebf. in Mesitylenglycol *Robinet u. Colson R. 2297b*.
- α -Dichlornaphtochinon, Ueberf. in Pentachlornaphtochinon *A. Claus u. H. v. d. Lippe 1016a*.
- Dichlor-oxybenzoësäure, Entst. aus Dichlor-*p*-kresol, Eig., Salze *A. Claus u. P. Riemann 1600a*.
- Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon, Entst. aus Chlor-dibromresorcinchlorbrom, Ueberf. in Dichlordibromtetraoxydiphenyl, *R. Benedikt R. 1229a*.
- Dichloroxypicolinsäure, Entst. aus Penta- und Hexachlorpicolin, Eig. *H. Ost R. 1375a*.
- Dichlorphenanthron, Darst., Uebf. in Chlorphenanthron, Phenanthron *B. Lachowicz R. 2518b*.
- Dichlorphenole, Entst. dch. alkal. Hypochlorite *T. Chandon 1753b*.
- m*-Dichlorphenylendiamin, Uebf. in *m*-Dichlorchinon *S. Levy 1446a*.
- Dichlorpicolinsäure, Entst. aus Penta- und Hexachlorpicolin, Eig. *H. Ost R. 1375a*.
- α -Dichlorpyren, Entst., Eig. *G. Goldschmidt R. 1238a*.
- Dichte, Regelmässigkeiten bei normalen Salzlösungen *C. Bender 2556b*.
- Dicyandiamid, Ueberf. in Dicyandiamidecarbonsäure *E. Bamberger 1074a*; Ueberf. in Guanylthioharnstoff, Const. *ders. 1460a. 1463a*.
- Dicyandiamidecarbonsäure, Entst. aus Dicyandiamid, Eig., Salze *Anal. ders. 1074a*; Ident. m. Melanurensäure *ders. 1705b*.
- Dicyandiamidin, Namenveränderg. in Guanylharnstoff *ders. 1459a*.
- Dicyanpyren, Entst. aus Pyrondisulfosäure, Eig. *G. Goldschmidt R. 1289a*.
- Di-*i*-cyminylharnstoff, Entst. aus *m-i*-Cymidin, Eig. *W. Kelbe u. C. Warth R. 2923b*.
- Di-*i*-cyminylthioharnstoff, Entst. aus *m-i*-Cymidin, Eig., Acetyl-deriv. *dies. R. 2924b*.
- Didym, Atomgewicht *P. T. Clève R. 1212a*; *B. Brauner R. 1860b*; Äquivalent *P. T. Clève R. 2494b*; Spektrum *R. Thalén R. 2760b*.
- Didymoxyd, quant. Best. *L. Smith R. 1886b*.
- Diffusion wässriger Lösungen von Natriumchlorid *J. Scheffer 1903b*; von Natriumhypochlorid *ders. 1907b*; von Silbernitrat *ders. 1908b*; von Harnstoff *ders. 1909b*; von Weinsäure u. Traubensäure *ders. 1910b*; von sulfobenzoësaurem u. ameisen-saurem Natrium *ders. 1911b*; von Salzsäure *ders. 1912b*; alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper *H. Gal R. 564a*.
- Digitalin, pharmakologische Gruppe *O. Schmiedeberg R. 253a*.
- Dihexylthioharnstoff, Entst. aus Hexylamin, Eig., *Anal. J. Frentzel 746a*.
- Dihydrocollidincarbonsäure-methyläther, Entst. aus Dihydrocollidindicarbonsäuremethyläther, Eig. *A. Hantzsch 1947b*.
- Dihydrocollidindicarbonsäure-methyläther, Entst. aus Acetessigsäuremethyläther durch Aldehydammoniak, Eig., *Anal.*, Ueberf. i. Dihydrocollidincarbonsäuremethyläther, Collidindicarbonsäuremethyläther *ders. 1946b*.
- Dihydrodimethylnaphtol, Entst. aus Santonsäure, Eig. *S. Cannizzaro R. 2685b*.
- Dihydronaphtoësäure, Entst. aus Benzylacetessigäther, Eig., Analyse, Uebf. in Dihydronaphtalin *H. von Pechmann 516a*.
- Dihydrooxindol, Entst. aus Anilin durch Chloressigester, Eig. *C. A. Bischoff 1041a*.

- Dihydrooxypyridincarbonsäure
Entst. aus Komouaminsäure, Eig.
H. Ost R. 1373a.
- Diimidoresorcin, Entsteht. aus Di-
amidoresorcin *P. G. W. Typpke 557a.*
- Dijodchinon, Entst. aus Dijodamido-
phenol, Eig. *R. Seifert R. 3067b.*
- Dijod-*p*-amidophenol, Ueberf. in
Dijodchinonchlorimid, Dijodchinon
ders. R. 3067b.
- Dijodchinonanilenimid, Entsteht.
aus Dijodchinonchlorimid *derselbe*
R. 3067b.
- Dijodchinonchlorimid, Entst. aus
Dijod-*p*-amidophenol, Eig., Uebf. in
Dijodchinonanilenimid *ders. 3067b.*
- Dijodphenol, Entsteht. aus Phenol-
natrium durch Jod, Eig., Analyse
S. Schall 1899b. 1902b.
- Dimethoxyphenylpropionsäure,
Entsteht. aus Dimethylumbellsäure,
Eig., Anal. *W. Will 2116b.*
- Dimethylacetal, Entst., Eig. *Bach-*
mann R. 1371a.
- Dimethyläthylbenzol, Entst. aus
Campher dch. Chlorzink, Ident. m.
Lauro *H. E. Armstrong u. A. K.*
Miller 2253b.
- Dimethyläthylenoxyd, Entst. aus
symmetr. Butylen, Eig. *A. Ellekovic*
R. 398a.
- p*-Dimethylamidochinolin, Entst.
a. Dimethylamido-*p*-phenylendiamin
durch Nitrobenzol, Glycerin und
Schwefelsäure, Eig., Analyse, Jod-
methylat, Salze *W. La Coste 672a.*
- Dimethylamido-*p*-phenylen-
diamin, Uebf. in *p*-Dimethylamido-
chinolin *ders. 672a.*
- Dimethylanilin, Ueberf. in Farb-
stoff, Tetramethyldiamidodiphenyl-
amin durch Dimethyl-*p*-phenylen-
diamin *R. Nietski 473a;* Einw. von
Chloranil *O. Fischer u. I. German*
709a; Uebf. von Dimethyl-*p*-phe-
nylendiamin in Dimethylphenylen-
grün *R. Bindschedler 865a;* Uebf.
in Tetranitromethylanilin *P. v. Rom-*
burgh R. 1376a; Uebf. in Methyl-
violet dch. Chloranil *H. Wichelhaus*
2005b. 3044b; Bildung von Methyl-
violet *O. Fischer u. G. Körner 2903b.*
- Dimethylanilinazylin, Analyse,
Const., Platinsalz, Ueberf. in Nitro-
dimethylanilin *E. Lippmann u. F.*
Fleissner 1416a.
- Dimethylanthramin, Eig., Anal.,
Platinsalz, Nitrosoderiv. *A. Bollert*
1637a.
- Dimethylbenzoëdisulfosäure,
Entst., Salze *F. Stengel R. 2304b.*
- Dimethyl-*p*-bromanilin, Uebf. in
Dimethyl-*p*-toluidin dch. Jodmethyl
und Natrium *A. Claus u. A. Stern-*
berg 915a.
- Dimethyl-*m*-chloranilin, Entsteht.
aus *m*-Chloranilin, Eig., Salze, *H.*
v. Baur u. W. Stüdel 32a.
- Dimethyldiäthyl-*p*-phenylen-
diamin, Entst. aus Diäthylanilin-
azylin, Eig., Jodmethylat *E. Lipp-*
mann u. F. Fleissner R. 2768b.
- Dimethylformamidin, Entst. aus
Formimidoäther durch Methylamin,
Platinsalz *A. Pinner 358a.*
- Dimethylharnstoff, unsymm., Ent-
steht., Eig., Uebf. in Nitrodimethyl-
amin *A. P. N. Franchimont R. 2674b.*
- Dimethylhomobrenzeatechin,
Entst. aus Papaverin, Eig. *G. Goldt-*
schmidt R. 2685b.
- Dimethylhydrazin, Einwirkg. auf
Acetophenon *H. Reisenegger 663a.*
- Dimethylimidothymochinon,
Entst. aus Dimethylamin u. Thymo-
chinon, Eig., Uebf. in Oxythymo-
chinon *H. Schulz 899a.*
- Dimethylnaphthalin, Entsteht. aus
Dimethylnaphthol od. a. Santonsäure,
Eig., Tribromderiv. *S. Cannizzaro*
u. G. Carnelutti R. 428a.
- Dimethylnaphthol, Entstehung aus
Aethylsantonsäure oder Aethyl-*i*-
santonsäure, Eig., Aether, Uebf. in
Dimethylnaphthalin *dies. R. 428a.*

- Dimethyloxamid, Entsteh., Eig. *A. P. N. Franchimont R. 2674b.*
- Dimethyl-*m*-phenetidin, Entsteh. a. Phenetidinbromhydrat, Eigensch., Salze, Nitrosoderiv. *H. v. Baur und W. Stüdel 38a.*
- Dimethylphenylamidazo-tribrombenzol, Entst. aus Tribromdiazobenzol durch Dimethylanilin *H. Silberstein R. 795a.*
- Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Uebf. in Safraninfarbstoff dch. arom. Amino *R. Nietzki 465a;* Ueberf. in Dimethylphenylengrün, Dimethylphenylensafranin *R. Bindschedler 865a.*
- Dimethylphenylengrün, Entsteh. aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin dch. Dimethylanilin u. Kaliumbichromat, Eig., Salze, Anal., Leukoverb., Uebf. in Tetramethylphenylensafranin *ders. 865a;* Uebf. in Phenolblau *R. Möhlau 2855b.*
- Dimethylphenylensafranin, Entsteh. aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin durch Anilin und Kaliumbichromat, Salze, Anal. *R. Bindschedler 869a.*
- Dimethylphenyllessigsäure, Entsteh. aus Chlormesitylen *G. Robinet R. 965a;* Mesitylenbromid, Eigensch. Anal., Salze *P. Wispeck 1578a.*
- Dimethylpiperidin, Entsteh. aus Piperidinchlorhydrat durch Methylalkohol, Const. *A. Ladenburg 2057b.*
- Dimethylsuccinimidin, Entsteh. aus Succinimidoäther, Chlorhydrat *A. Pinner 1658a.*
- Dimethyl-*p*-toluidin, Entst. aus Dimethyl-*p*-bromanilin dch. Jodmethyl u. Natrium *A. Claus u. A. Sternberg 915a.*
- α - β -Dimethylumbelliferon, Entstehung aus Resorcin dch. Dimethylacetessigäther, Eig., Anal. *H. v. Pechmann u. C. Duisberg 2127b.*
- α -Dimethylumbellsäure, Entst. aus Methylumbelliferon, Eig., Anal., Uebf. in β -Dimethylumbellsäure, α -Dimethoxyphenylpropionsäure, Dimethylresorecyaldehyd *W. Will 2115b.*
- β -Dimethylumbellsäure, Entst. aus Methylumbelliferon, Uebf. in α -Dimethoxyphenylpropionsäure *derselbe 2115b.*
- Dimethylxyloidin, 2 isomere, Entsteh. aus Xylidin (käuf.)-Bromhydrat, Eig., Salze, Nitrosoderivate *H. v. Baur u. W. Stüdel 32a.*
- β -Dinaphtol, Uebf. in α - β -Oxy-naphtoylbenzoesäure *H. Walder 299a.*
- Dinaphtyl, Const. *G. Rousseau R. 967a.*
- i*-Dinaphtyl, Const. *ders. 967a.*
- α -Dinaphtylamin, Entst. aus α -Naphtol u. Chlorzinkammoniak *G. Benz 14a;* aus α -Naphtylamin, α -Naphtol u. Chlorkalcium *ders. 17a;* Acetylderiv., Pikrat *ders. 20a.*
- α - β -Dinaphtylamin, Entst. aus β -Naphtylamin, α -Naphtol u. Chlorkalcium od. aus α -Naphtylamin, β -Naphtol u. Chlorkalcium, Eig., Anal., Pikrat, Acetylverbdg. *ders. 17a.*
- β -Dinaphtylamin, Entst. aus β -Naphtol dch. Chlorkalciumammoniak *ders. 10a;* aus Naphtylamin, β -Naphtol u. Chlorkalcium *ders. 17a;* Pikrat, Acetylderiv. *ders. 20a.*
- α -Dinaphtylthiocarbamid, Uebf. in α -Naphtylsenföhl dch. Phosphorsäure *K. Mainzer 2017b.*
- β -Dinaphtylthiocarbamid, Uebf. in β -Naphtylsenföhl dch. Phosphorsäure *ders. 2017b.*
- Dinitroacetamidostyrol, Entst. aus *p*-Acetamidozimmtsäure, Eig., Anal. *S. Gabriel u. M. Herzberg 2041b.*
- Dinitroäthan, Entst. aus Methylacetessigäther, Ident. *G. Chancel R. 1495a.*
- α -Dinitroäthylanilin, Entst. aus α -Dinitrobrombenzol dch. Aethylamin, Eig. *P. v. Romburgh R. 2674b.*
- Dinitroanthrachinon, Einw. von Schwefelsäure *C. Liebermann 54a.*

- Di-*o*-nitroanthrachinon, Entst. aus Anthrachinon, Eig., Anal., Uebf. in Di-*o*-amidoanthrachinon, Const. *H. Roemer* 363*a*.
- m*-Dinitrobenzol, Verb. m. Benzol u. Naphtalin *P. Hepp* R. 235*a*.
- Dinitrobenzophenon, Uebf. in Diamidobenzophenon *W. Stüdel* R. 2302*b*.
- Dinitrobenzylsulfosäure, Entst. aus Benzylsulfosäure, Salze, Uebf. in Amidonitrobenzylsulfosäure, Diamidobenzylsulfosäure *G. Mohr* R. 2926*b*.
- Dinitrobenzyltoluol, Entst., Eig., Uebf. in Dinitrotolylphenylketon *P. Senff* R. 2765*b*.
- Dinitrobrombenzol, Uebf. in Dinitrophenylacetessigäther *J. Heckmann* R. 2675*b*.
- α -Dinitrobrombenzol, Uebf. in Dinitrodiäthylanilin, Dinitrodimethylanilin *P. van Romburgh* R. 1496*a*; Uebf. in α -Dinitroäthylanilin dech. Aethylamin, in α -Dinitromethylanilin ders. R. 2674*a*.
- Dinitrobrommesitylen, Entst. aus Dibrommesitylen, Eig. *H. Süssenguth* R. 242*a*.
- Dinitrobutan, Entst. aus Propylacetessigäther, Eig., Kaliumsalz *G. Chancel* R. 1495*a*.
- Dinitrodiäthylanilin, Entst., Eig. *P. van Romburgh* R. 1377*a*.
- α -Dinitrodiäthylanilin, Entsteh. aus Diäthylanilinazylin, Ident. *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* R. 2768*b*; Entst. aus Diäthylanilin od. α -Dinitrobrombenzol *P. van Romburgh* R. 1496*a*.
- Dinitrodibenzylbenzol, Entsteh. aus *p*-Nitrobenzylalkohol dech. Benzol u. Schwefelsäure, Eig., Anal. *A. Basler* 2716*b*.
- α -Dinitrodimethylanilin, Entst. aus α -Dinitrobrombenzol dech. Dimethylanilin *P. van Romburgh* R. 1497*a*.
- Dinitrodimethyloxamid, Entst. aus Dimethyloxamid, Eig. *A. P. Franchimont* R. 1869*b*.
- m*-Dinitrodiphenylcarbamid, Entst. aus *m*-Dinitrodiphenylthiocarbamid, Eig., Anal. *S. M. Losanitsch* 50*a*.
- Dinitrodiphenylketonoxyd, Uebf. in Dioxydiphenylketonoxyd *C. Gräbe* 863*a*; Entst., Eig., Uebf. in Diamidodiphenylketonoxyd *A. G. Perkin* R. 1879*a*.
- Dinitrodiphenylmethan, Entst. aus *p*-Nitrodiphenylmethan, Eig. *A. Basler* 2719*b*.
- m*-Dinitrodiphenylthiocarbamid, Uebf. in Trinitrotriphenylguanidin, Nitrophenylthiurethan, Dinitrodiphenylcarbamid durch Jod u. Alkohol *S. M. Losanitsch* 49*a*.
- Dinitro-*p*-di-(norm)-propylbenzol, Entst. aus *p*-Dipropylbenzol, Eig. *H. Körner* R. 417*a*.
- Dinitrodiuresorein, Entst. a. Nitroresorein, Eig. *K. Hazura* R. 2516*b*.
- o*-Dinitrodi-*p*-tolylthioharnstoff, Entst., Eig., Anal. *H. Steudemann* 2338*b*.
- Dinitrodurylsäure, Entst., Eig., Salze *R. Gissmann* R. 418*a*.
- Dinitroguajakol, Entst. aus Guajakol, Eig., Uebf. in Diamidogujakol, Entst. aus Guajakonsäure *J. Herzig* R. 421*a*.
- α -Dinitromethylanilin, Entst. aus Dinitrobrombenzol dech. Methylamin *P. van Romburgh* R. 2674*b*.
- Dinitronaphtalin- α -disulfochlorid, Entst. aus Naphtyl- α -Disulfochlorid, Eig. *J. E. Alén* R. 570*a*.
- Dinitro- α -naphtolsulfosäure, gelber Farbstoff, Entst. aus α -Naphtylamintrisulfosäure, Kalisalz *Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning* P. 1517*a*.
- γ -Dinitrophenol, Uebf. in β - und γ -Trinitrophenol, Tetranitrodioxybenzol *R. Henriques* R. 235*a*.

- δ -Dinitrophenol, Uebf. in β -Trinitrophenol *ders.* 235a.
- ϵ -Dinitrophenol, Uebf. in γ -Trinitrophenol *ders.* R. 235a.
- Dinitrophenylacetessigäther, Entst. aus Dinitrobrombenzol, Eig., Uebf. in Dinitrophenyllessigsäure, Dinitrotoluol *J. Heckmann* R. 2675b.
- Dinitrophenyl- β -äthoxypropionsäureäther, Entst. aus Dinitrozimmtsäureäther deh. Aethylalkohol, Eig. *P. Friedländer* u. *J. Mähly* 851a.
- Dinitrophenyllessigsäure, Entst. *J. Heckmann* R. 2676b.
- Dinitropropan, Entst. aus Aethylacetessigäther, Kaliumsalz *G. Chancel* R. 1495a.
- Dinitroresorcin, Entst. a. Diacetylresorcin, Eig., Anal., Salze, Bromderiv., Uebf. in Diamidoresorcin *P. G. W. Typke* 552a; s. a. *R. Benedikt* 667a; Schmp. *C. Schiaparelli* u. *M. Abelli* 872a.
- Di-*i*-nitrosobornsteinsäure, Entst. aus Dioxyweinsäure, Eig. *A. Müller* 2986b.
- Dinitrostrychnin, Entst., Eig., Nitrat; Uebf. in Diamidostychnin *Hanriot* R. 968a.
- Dinitrostyrol, Entst. aus Dinitrozimmtsäure od. *p*-Nitrozimmtsäure, Eig., Anal., Bromderivat *P. Friedländer* u. *J. Mähly* 851a.
- Dinitrotetraäthylbenzol, Entst., *K. Galle* 1747b.
- Dinitrotoluidin, Entst. aus γ -Trinitrotoluol, Eig. *P. Hepp* R. 234a.
- Di-*m*-nitro-*p*-toluidin, Entst. aus Benzolsulf-*m*-dinitro-*p*-toluid *E. Lettmann* 596a.
- Dinitrotoluol, flüssiges, Verh. *A. Claus* u. *H. Becker* 1597a; Entst. aus Dinitrophenylacetessigäther *J. Heckmann* R. 2676b; Verh. m. Naphthalin *P. Hepp* R. 235a.
- β -Dinitrotoluol, Kryst. *P. Hepp* R. 234a.
- Dinitro-*o*-toluylsäure, Entst. aus *o*-Toluylsäure, Eig. *O. Jacobsen* u. *F. Wiersz* 1959b.
- Dinitrotolylphenylamin, Entst. aus γ -Trinitrotoluol durch Anilin, Schmp. *P. Hepp* R. 234a.
- Dinitrotolylphenylketon, Entst. aus Dinitrobenzyltoluol *P. Senff* R. 2765b.
- Dinitrozimmtsäure, Entst. aus *p*-Nitrozimmtsäure, Eig., Uebf. in Dinitrostyrol *P. Friedländer* u. *J. Mähly* 850a; Aether, Entst. aus Nitrozimmtsäureäther, Eig., Uebf. in *p*-Amidophenylalanin, Verh. gegen Alkohole *des.* 848a; Aether, Uebf. in *p*-Amidophenylamphinitril *des.* 1023a.
- Dioktyl, Entst. aus sek.-Oktylbromid *B. Lachowicz* R. 2663b.
- Di-*i*-oktyl, Darst. aus Caprylbromür, Eig. *A. Atechin* R. 1224a.
- o-p*-Dioxyacetophonon, Entst. aus β -Methylumbelliferon durch Kali, Ident. *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2123b.
- Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure, Entst. aus α -Nitroanthrachinonsulfosäure, Eig., Anal. *A. Claus* u. *H. Engelsing* 904a.
- o*-Dioxybenzoösäure s. a. Oxy-salicylsäure.
- α -Dioxybenzophenon, Entst. aus Diamidobenzophenon, Eig., Dibenzoyläther *W. Stüdel* R. 2303b.
- β -Dioxybenzophenon, Entst. aus Diamidobenzophenon, Eig., Diacetyläther *W. Stüdel* R. 2303b.
- Dioxycapronsäure, Entst. aus Methyläthylacrolein, Eig., Calciumsalz *A. Lieben* u. *S. Zeisel* R. 788a.
- β - γ -Dioxycarbostyryl, Entst. aus Nitroso- γ -oxycarbostyryl, Eig., Anal., Uebf. in Chinisatinsäure *A. Baeyer* u. *B. Homolka* 2218b.
- Dioxydiphenylenketonoxyd, Entst. aus Diamidodiphenylenketonoxyd, Eig. *C. Gräbe* 863a.

- Dioxy- β -methyloumarin, Entst. aus Pyrogallol dch. Acetessigäther, Eig., Anal. *H. v. Pechmann u. C. Duisberg* 2127b.
- Dioxyphenyldisulfid, Entst. aus Phenolkalium dch. Schwefel, Eig., Aether, Ueberf. in Oxyphenylmercaptan *L. Haitinger* R. 1229a.
- Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff, Entst. aus *p*-Amidophenol, Eig., Anal. *F. A. Kalckhoff* 1830b.
- Dioxythymochinonanilid, Entst. aus Oxythymochinonanilid *H. Schulz* 902a.
- Dioxytoluchinon, Entst. aus Anilidooxytoluchinon, Eig. *D. v. Hagen u. T. Zincke* 1562a.
- Dioxyweinsäure, Ident. m. sog. Carboxytartronsäure *A. Kekulé* R. 2920b; Uebf. in Di-*i*-nitrosobernsteinsäure *A. Müller* 2986b.
- Dioxyxylol, s. Xylorcin.
- p*-Diphenäthylthiocarbamid, Entst. aus Phenäthylamin, Eig., Anal., Uebf. in Phenäthylsulfid *K. Mainzer* 2019b.
- Diphenopropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure dch. Phenol, Eig., Anal., Salze, Dibrom-, Acetylderivat *C. Böttinger* 2071b.
- Diphensäure, Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith* 2872b.
- Diphenyl, Uebf. in Perchlordiphenyl *A. Weber u. C. Söllcher* 883a; Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith* 2881b.
- Diphenylacetoxim, Entst. aus Benzophenon dch. Hydroxylamin *V. Meyer* 823a.
- Diphenyläthylen, unsymm. Entst. aus Benzol dch. Dibromäthylen u. Aluminiumbromid *R. Anschütz* 622a.
- Diphenylamin, Einw. von Eisessig u. Chlorzink *E. Besthorn u. O. Fischer* 74a; von Benzoëssäure u. Chlorzink *A. Bernthsen* 767a; Verh. gegen Ameisensäure od. Eisessig u. Chlorzink *ders.* 767a; Uebf. in Diphenylrosanilin dch. *p*-Toluidin u. Arsen-säure *R. Meldola* R. 964a; in Phenylacridin dch. Benzoëssäure, in Methylacridin dch. Eisessig, in Acridin dch. Ameisensäure *A. Bernthsen u. F. Bender* 1801b; in Thiodiphenylamin *A. Bernthsen* 2897b; in schwefelhaltige Farbstoffe *ders.* P. 3080b.
- Diphenylaminblau, Entsteh. aus Diphenylamin dch. Dibromnaphtol *R. Meldola* R. 571a.
- Diphenylbenzol, Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith* 2884b.
- Diphenylcarbonat, Entsteh. aus Phenolnatrium dch. Chlorkohlenoxyd *W. Heitschel* P. 2698b.
- m*-Diphenylcarbonsäure, Entst. aus Benzoëssäure dch. Kalischmelze, Eig., Salze, Aethyläther *L. Barth u. J. Schreder* R. 419a.
- Diphenylenessigsäure, Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith* 2873b.
- Diphenylenglycolsäure, Perchlorirung *ders.* 2872b.
- Diphenylenketon, Entst. a. Phenanthrenchinon *M. Wittenberg u. V. Meyer* 502a.
- Diphenylenketonoxyd, Entsteh. aus Salicylsäure dch. Essigsäureanhydrid *W. H. Perkin* 339a, *cf. ders.* R. 1378a; Einw. von Salpetersäure *C. Gräbe* 863a; Uebf. in Dinitrodiphenylenketonoxyd, Diphenylenketonoxyddisulfosäure, Dibromdiphenylenketonoxyd *A. G. Perkin* R. 1379a.
- Diphenylenketonoxyddisulfosäure, Entst., Eig. *A. G. Perkin* R. 1379a.
- o*-Diphenylenmethan, Uebf. in Diphenylenketon, Bromfluoren, Dichlorfluoren *W. R. Hodgkinson u. F. E. Matthers* R. 1102a.
- Diphenylenphenylmethan, *V. Merz u. W. Weith* 2876b.
- Diphenylformamidin, Entst. aus Formimidoäther dch. Anilin *A. Pinner* 358a.

- Diphenylglyoxim, Entsteh. aus Benzil, Eig., Anal. *H. Goldschmidt* u. *V. Meyer* 1616a.
- α -Diphenylglyoxim, Uebf. in β -Diphenylglyoxim *H. Goldschmidt* 2177b.
- β -Diphenylglyoxim, Entst. aus Benzil dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *ders.* 2177b.
- Diphenylharnstoff, Eig., Uebf. in Triphenylguanidin *W. Hentschel* R. 2301b.
- Diphenylhydrazin, Einwirk. auf Aethylchloramin *A. Person* u. *K. Heumann* 1050a.
- Diphenylhydrothiohydantoin, Uebf. in Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid dch. Oxydation *R. Andreasch* R. 963a.
- Diphenylmethan, Uebf. in Tetranitrodiphenylmethan *W. Stüdel* R. 2302b.
- Diphenyl-*m*-phenylendiamin, Entst. aus Resorein dch. Anilin, Eig., Anal., Salze, Acetyl-, Benzoyl-, Nitrosoderiv. *A. Calm* 2792b.
- Diphenyl-*p*-phenylendiamin, Entst. aus Hydrochinon dch. Anilin, Eig., Anal., Acetyl-, Benzoyl-, Nitrosoderiv. *ders.* 2803b.
- Diphenyl-*p*-phenylendithioharnstoff, Entst. aus *p*-Phenylendiamin dch. Phenylsenfö, Eig., Uebf. in *p*-Phenylenthioharnstoff *E. Lellmann* R. 2767b.
- Diphenylphosphorigsäurechlorid, Entst., Eig. *E. Noack* R. 1377a.
- Diphenylrosanilin, Entst. aus *p*-Toluidin dch. Diphenylamin u. Arsensäure *R. Meldola* R. 964a.
- Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid, Entst. aus Diphenylhydrothiohydantoin, Eig., Uebf. in Phenylamidoisäthionsäure (Phenyltaurin) *R. Andreasch* R. 963a.
- Diphenylthioharnstoff, Schmp. *F. Lellmann* R. 2767b.
- Diphonyl-*m-p*-toluylendithioharnstoff, Entst. aus Phenylsenfö dch. Toluylendiamin, Eig., Uebf. in Diphonylthioharnstoff *ders.* R. 2766b.
- Diphenylweinsäureamid, Entst. aus Diphenylweinsäurenitril, Eig., Anal. *B. S. Burton* 2232b.
- Diphenyl-*p*-xylylmethan, Entst. aus Benzhydrol dch. *p*-Xylol, Eig., Anal., Kryst., Uebf. in Methyltriphenylphtalid, Methyltriphenylcarbinolcarbonsäure *W. Hemilian* 2360b.
- Dipropylallylamin, Entst. aus Allylamin, Siedop., Platinsalze, Uebf. in Oxypropyldipropylamin *C. Liebermann* u. *C. Paal* 527a.
- Dipropylanilinazylin, Anal., Const., Salze *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 1417a.
- Dipropylbenzoëdisulfosäure, Entst., Salze *F. Stengel* R. 2304b.
- p*-Di-(*norm.*)-propylbenzol, Entst. aus Dibrombenzol, Eig., Sulfosäure, Dinitro-, Dibromderiv., Uebf. in *p*-Propylbenzoësäure *H. Körner* R. 417a.
- p*-Di-(*norm.*)-propylbenzolsulfosäure, Entst. aus Dipropylbenzol, Eig., Salze *H. Körner* R. 417a.
- Dipropyl-*m*-kresol, Entsteh. aus *m*-Kresol dch. Propylalkohol u. Magnesiumchlorid *G. Mazzara* R. 793a.
- Di-*i*-propyl-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol dch. *i*-Propylalkohol u. Magnesiumchlorid, Eig., Aother *G. Mazzara* R. 793a.
- p*-Dipropylsulfamid, Entst. aus Dipropylbenzol, Uebf. in *a*-Sulfamin-*p*-propylbenzoësäure *J. Remsen* u. *E. H. Keiser* R. 2512b.
- Dipyridin, Entst., Eig., Platinsalz *H. Weidel* u. *M. Russo* R. 422a. 424a.
- m*-Dipyridyl, Entst. aus *m*-Dipyridyldicarbonsäure, Eig., Salze, Uebf. in Nicotidin *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann* R. 2521b.
- p*-Dipyridyl, Entst. aus Pyridin dch. Natrium, Eig., Salze, Jodmethylat, Uebf. in *i*-Nicotinsäure, *i*-Nicotin *H. Weidel* u. *M. Russo* R. 423a.

- m*-Dipyridyldicarbonsäure, Entsteh. aus *ps*-Phenanthrolin, Eig., Salze, Uebf. in *m*-Dipyridyl *Z. H. Skraup* u. *G. Fortmann R. 2521 b*.
- Dipyrogallopropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure dch. Pyrogallol, Eig., Anal., Salze, Acetylderiv., Bromprodukt, Uebf. in Anhydrodipyrogallopropionsäure *C. Böttlinger 2404 b*.
- Distyrensäure, Entst. aus Zimmtsäure dch. Schwefelsäure, Eig., Salze *E. Erdmann R. 414 a*.
- Distyrol, Entst. aus Zimmtsäure dch. Schwefelsäure, Eig., Dibromid *E. Erdmann R. 414 a*.
- Disulfomolybdate, Entst., Eig., Anal. *G. Krüss 2049 b*.
- Dithiénylmethan, Entst. aus Thiophen dch. Methylal *V. Meyer 2969 b*.
- Dithiodilactylsäure, Entst. aus Äthylidenthiomilchsäure, Eig. *J. M. Lowin R. 790 a*; Eig. *C. Böttlinger 1046 a*.
- Dithymylcarbonat, Entsteh. aus Thymolnatrium dch. Chlorkohlenoxyd *A. K. Richter R. 2301 b*.
- Di-*o*-toluylamidoessigsäure, Entst. aus *o*-Toluidin dch. Dichloressigsäure, Eig., Anal. *P. J. Meyer 926 a*.
- Ditoluylloxäthylenharnstoff, s. a. *o*-Toluyglycocolltoluidid.
- Ditoly!, Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith 2877 b*.
- o*-*o*-Ditolylaceta midin, Entsteh. aus Äthyl-*i*-thiacet-*o*-toluidid Schmp. *O. Wallach* u. *M. Wüsten 148 a*.
- o*-*p*-Ditolylaceta midin, Entsteh. aus Äthyl-*i*-thiacet-*p*-toluidid Schmp. *dis. 148 a*.
- p*-Ditoly!-*p*-phenylendiamin, Entst. aus *p*-Oxydiphenylamin dch. *p*-Toluidin, Eig., Anal. *A. Calm 2811 b*.
- p*-*p*-Ditolylaceta midin, Entst. aus Äthyl-*i*-thiacet-*p*-toluidid Schmp. *O. Wallach* u. *M. Wüsten 148 a*.
- p*-*o*-Ditolylaceta midin, Entst. aus Äthyl-*i*-thiacet-*o*-toluidid, Schmp. *dis. 148 a*.
- o*-Ditoly!thiocarba mid, Uebf. in *o*-Tolylenfö! dch. Phosphorsäure *K. Mainzer 2017 b*.
- norm.*-Dodecylalkohol, Entst. aus Laurinsäure, Eig., Anal., Acetyläther *F. Kraft 1720 b*.
- Dodecylen, Entst. aus Dodecylpalmitat, Eig., Anal. *F. Kraft 3020 b*.
- Dodecylpalmitat, Entst. aus Dodecylalkohol dch. Palmitylchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Dodecylen *ders. 3020 b*.
- Drehungsvermögen, spezifisches, d. Apocinchonins u. Hydrochlorapocinchonins *A. C. Oudemans R. 384 a*; specif., d. Alkaloide, Schwankungen unter dem Einfluss von Säuren *ders. R. 383 a*, *A. Tykoeiner R. 384 a*; des Leucins *J. Mauthner R. 804 a*; d. Linksmandelsäure *J. Leckowitsch 1565 a*; isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleies und Strontiums *G. Bodländer R. 1854 b*; Bez. zur Löslichkeit d. Milchzuckers *F. Urech 2270 b*.
- Druck, Einfluss auf Verflüchtigung fester Körper *W. Ramsay* u. *S. Young R. 2485 b*.
- Dünger, Darst. aus Phosphaten u. stickstoffhaltigen Stoffen *H. Y. D. Scott P. 266 a*; von Rossguano *T. H. Cobley P. 266 a*; künstl., Verwerth. der Hohöfengase *F. J. Bolton* und *J. A. Wanklyn P. 1398 a*.
- Duplothioacetone, Verh. *W. Spring R. 1368 a*.
- i*-Duren, Ident m. Tetramethylbenzol *H. E. Armstrong* und *A. K. Miller 2259 b*.
- Duro!, Uebf. in Durylsäure, Dinitrodurylsäure *R. Gissmann R. 418 a*.
- Durylsäure, Salze, Uebf. in Dinitrodurylsäure *ders. R. 418 a*.

- E.**
- Eichenrindgerbsäure, Nichtglucosid *C. Etti R. 2304b*; Verh. *C. Böttlinger R. 2710b*.
- Eisen*, Quant. Best. *P. T. Austen u. G. B. Hurff R. 90a*; Natur des Rostens *R. Ackermann R. 226a, W. Parkers R. 226a*; Bestimmung von Schwefel in Roh— *H. Rocholl R. 261a*; maassanalytische Best. *F. Weil R. 261a*; Ernährungstörungen dch. Mangel in Nahrung *H. v. Hösslin R. 432a*; Darst. eines resorbirbaren Präparats aus Blut durch Kochsalzlösungen *P. Pfeuffer P. 448a*; Oxydirbarkeit von Guss-eisen, Stahl u. Schmiedeeisen *Gruner R. 567a*; Emaillirung von Guss-gegenständen *O. Hörenz P. 581a*; Reduktion von oxydirtem dch. Kohlenoxyd u. Kohlensäure *R. Ackermann R. 783a*; Reinigung v. Stahl, Schmiede- u. Roheisen dch. feuchtes Wasserstoffgas *M. Thidlier R. 784a*; Best. in salzsaurer Lösung dch. Permanganat *N. W. Thomas R. 810a*; Verh. gegen Schwefel unter Druck *W. Spring 1001a*; Legirung mit Zink u. Kupfer *G. A. Dick P. 1398a*; Darst. v. schmiedbarem — *P. J. Ogle P. 1399a*; Ofenmaterial z. Gewinnung von — *J. Beasley P. 1515a*; Best. dch. Permanganat in salzs. Lösung *J. Krutwig u. A. Cochetoux 1534a*; Best. von Mangan in Eisen und Stahl *R. Schöffel u. E. Donath R. 1690a, M. Troilius R. 1690a*; Reinig. dch. Wasserstoff *C. Edwards P. 1891b*; Fällbarkeit dch. Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Zinnchloridchlorammonium *L. Storch 2014b*; Verbindungsform des Kohlenstoffs im Stahl *F. Abel und W. H. Deering R. 2279b*; Best. des Kohlenstoffs *J. E. Stead R. 2318b, G. Zabudsky R. 2318b*; Ausfällung aus den durch Auslaugen zinkhaltiger Kiesabbrände erhaltenen Lösungen *G. Egestorff's Salzwerke P. 2536b*; Entphosphorung dch. kohlensaure Alkalien *P. Keil P. 2538b*; Verzinken dch. Antimonzusatz *J. Heidler u. J. Rosser P. 2539b*; Best. von Zink und Blei in Mineralien *A. Deros R. 3075b*.
- Eisenferrocyanid, Darst. aus Gaswasser *H. Bower P. 1692a*.
- Eisenoxyd, Reduktion mit Natriumsulfid zur Best. *P. T. Austen und G. B. Hurff R. 90a*; Wasseraufnahme *C. F. Cross R. 1674a*.
- Eisenoxydulhydrat, Verh. gegen Schwefelwasserstoff *L. T. Wright R. 1098a*.
- Eisensulfat, Aufbewahrung *A. Gavalovsky R. 219a*; basisches, Zus. *S. U. Pickering R. 1097a*; Aufbewahrung *A. Gavalovski R. 219a*.
- Eisensulfid, Entst. aus Eisen und Schwefel dch. Druck *W. Spring 1001a*.
- Eiweiss der Pflanzkerne *H. Ritt-hausen R. 431a*; Gehalt in Gemüsen *C. Böhmer R. 435a*; Verh. zu Gallensäuren *R. Chittenden und J. Ely R. 974a*; Uebf. in Indol *E. Baumann R. 1106a*; des lebenden Protoplasma, chemische Const. *Loew R. 1107a*; Fäulniss *L. Brieger 1186a, E. u. H. Salkowsky 1191a*; Uebf. in Phenylamidopropionsäure *E. Schulze und J. Barbieri 1713b*; Zersetzungen, Abwehr gegen *L. Brieger E. u. H. Salkowsky 1800b*; Verb. m. Silber *O. Loew 2707b*; der Vogeleier *J. Tarschanoff R. 2773b*; Umw. dch. Pankreasferment *J. G. Otto R. 2936b*.
- Elaphomyces granulatus, Bestandtheile *T. Bissinger R. 1636a*.
- Elektrische Lampen, Herst. von Kohlenfäden aus Haaren *W. Stanley P. 451a*.
- Elektrisches Leitungsvermögen einiger Quecksilber- u. Cadmiumsalze *O. Grotrian R. 771a*.
- Elektrisches Leuchten der Gase *C. Wiedemann R. 773a*.

- Elektrolyse d. Lösungen v. Flusssäuren, Kaliumantimoniat m. Kohlenelektroden *G. Papasogli R. 1209a*; von Säuren u. Salzen mit Kohlenelektroden *A. Bartoli u. G. Papasogli R. 1210a*; von Borsäure *dies. R. 1210a*; der Lösungen v. Ammoniak u. Ammoniumsalzen mit Kohlenelektroden *dies. R. 2276b*; des Glycerins mit Elektroden v. Kohle u. Platin *dies. R. 2276b*; Volta'scher Bogen geg. Zinkelektroden u. Wasser *W. Tischomirov u. A. Lidow R. 2276b*; des Chlornatriums *L. Naudin u. A. Bidet R. 2278b*; von Metallsalzen *Schucht R. 3057b*.
- Elektrolytisches Gesetz von Faraday *H. Jahn 2449b*.
- Elektromagnet, Anw. zur Scheidung von Mineralien *L. Pebal R. 37a*.
- Elektrotechnik, Herstellung von Metallodium *H. Aron P. 936a*.
- Elemente, Dichtigkeit u. chemische Verwandtschaft in verschiedenen allotropischen Zuständen *W. Müller-Erzbach R. 1358a*; Anwendbarkeit der Grundzüge des periodischen Gesetzes der — auf organische Verbindungen *Pelopidas R. 1868b*.
- Elfenbein, Darst. von künstlichem — *F. W. Cottrell P. 98a*.
- Emaillirung von keramischen Gegenständen *J. Feix P. 1516a*.
- Embryo der Hühner, Respiration in Sauerstoffatmosphäre *P. Pott R. 2772b*.
- Epichlorhydrin, Verhalten gegen Essigsäureanhydrid *A. Franchimont R. 394a*; Uebf. in Tribenzoylhydrin *P. van Romburgh R. 349a*.
- Erbium, Emissionsspektrum *T. Thalen R. 776a*.
- Erdöl von Baku, Fraktionierungsmethode *D. Mendelejev R. 1225a*; Zus. des Wassers, welch. das aus Schlammvulkanen ausströmende — begleitet *A. Potilizin R. 1395a. 2320b*; kaukasisches, Unters. *W. Markownikow u. W. Oglobin R. 1873b*; amerikanisches und kaukasisches —, Ueberf. in gebromte arom. Kohlenwasserstoffe *R. 2295b*.
- Ergotismus *A. Poehl 1975b*.
- Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Röhren *E. Drechsel R. 1491a*.
- Ericolin, Darst., Zus., Eig. *R. Thal R. 1502a*.
- Ernährung von Kindern im Alter von 2—11 Jahren *S. Hasse R. 432a*; Störung in Folge von Eisenmangel in Nahrung *H. v. Hösstin R. 433a*; Werth der Weizenkleie *M. Rubner R. 1882b*.
- Erstarrungsdauer überschmolzener Körper *D. Gernez R. 218a*.
- Erythrit Uebf. in Dihydrofurfuran, Crotonaldehyd, Anhydrid del. Ameisensäure *A. Henninger R. 2502b*.
- Erythrophlein, Alkaloid der Sassyrinde, Eig. *E. Harnack R. 87a*.
- Erze, Verarbeitung auf Metalle *A. M. G. Sébillot P. 1119a*; Rösten bei Gehalt an Antimon, Arsen, Blei, Silber, Nickel, Kupfer *F. M. Lyte P. 1514a*; Verarb. auf Edelmetalle *E. A. Parnell P. 1398a*; Gewinnung edler Metalle *A. K. Huntington und W. E. Koch P. 2538b*; Verarb. auf Gold und Silber *Campbell Mining Company P. 2942b*.
- Essig, Nachweis freier Schwefelsäure *E. Polacci R. 2322b*.
- Essigsäure, Kupfersalz, Zers. bei Gegenwart von Wasser *D. Tommasi R. 78a*; Einwirk. auf Diphenylamin und Chlorzink *A. Bernthsen 768a*; Staffeleessigbildor *R. Hengstenberg P. 1122a*.
- Essigäther, Zus. des käuflichen, Darst., Spez. Gewicht *W. J. Clark R. 1227a*.
- Euxanthon, Gehalt in Jaune Indien und Purrée *C. Gräbe 864a*.

Explosive Gasgemische, Verbrennung *Mallard* und *Le Chatellier* R. 1668a.

Explosionsgase, Bez. zw. d. Verbrennungstemperaturen, spezifischen Wärmen, Dissociation und Druck *Berthelot* R. 1357a.

Explosionstemperatur von verschiedenen Gasgemischen *Mallard* und *Le Chatellier* R. 216a.

Explosivstoff, Darst. aus Kaliumbisulfat, Salpeter, Glycerin, Kaliumchlorat und Kohlenstoffmateriaien *M. E. Santaville* u. *R. Laligant* P. 265a; Bereitung eines harten gleichmässigen Kornes bei granulirten — Nitrocellulose enthaltend *W. F. Reid* P. 265a; Anwendungsmethode beim Sprengen *E. S. Clark* P. 1121a; Darst. aus Blutlaugensalz, Salpeter, Kaliumchlorat, Harz *R. Hannau* u. *J. Milles* P. 3082b.

Extraktion, continuirliche *Wyndham*, *R. Dunstan* u. *F. W. Short* R. 775a.

F.

Fäulniss, Entst. der Homologen der Benzoësäure *E. und H. Salkowski* R. 2313b; des Fleisches *A. Gautier* u. *A. Étard* R. 2526b. R. 2527b.

Fäulnissstoffe, basische Bestandtheile der thierischen — *A. Casali* R. 431a.

Farbe, Darstellung von feuerfester — zum Schutz von Holzgebäuden *J. Kathe* P. 816a; Darst. wetterbeständiger Wandgemälde *A. Keim* P. 982a; Darst. zum Bedrucken von Textilstoffen *P. Reid* und *J. Eastwood* P. 983a.

Farbhölzer, Extraktion *F. Pereire* P. 1693a.

Farbstoffe aus Anilin und Toluidin, Darst. dch. Elektrizität *E. D. Kendall* P. 96a; Ruberin, im *Agaricus ruber*, Eig. *T. L. Phipson* R. 244a; Erkennung auf Garnen u. Geweben *J. Joffre* R. 263a; aus β -Naphthol-

sulfosäure dch. Diazoazobenzolsulfosäure *Badische Anilin- u. Sodafabrik* P. 448a; Safranine, Bildung *R. Nietzki* 464a; Bildung aus Dibromnaphthol dch. arom. Amino *R. Meldola* R. 571a; scharlach, Darst. auf Webstoffen dch. Rosanilin, Natriumnitrit, Salzsäure, hernach β -Naphthol *D. Dawson* P. 583a; aus Diazobenzolsulfosäure oder Diazonaphthalinsulfosäure dch. ein- u. mehrbasische Phenole oder sekundäre u. tertiäre arom. Basen *C. Girard* und *A. Pabst* R. 795a; aus Nitrosoresorcin *A. Fèvre* R. 1101a; (Azo-), Darst. aus α - und β -Naphthylamin *O. Bredt* P. 1121a. *C. Rumpff* P. 1121a; blau, Entst. aus Brom u. Schwefelkohlenstoff, Eig. *C. Hell* u. *F. Urech* 1145a; aus nitrirten sekundären u. tertiären arom. Aminen *E. Nötting* u. *E. v. Salis-Mayenfeld* P. 1245a; blau, aus β -Diazonaphthalinsulfosäure dch. Dimethylanilin u. Schwefelammonium *R. Meldola* P. 1399a; roth, aus Farbhölzextrakt. dch. Reduktion *J. H. Loder* P. 1399a; aus Chinolin u. Lepidin *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* R. 1501a; (Azo-), Darst. aus β -Naphthylaminsulfosäure *Farbwerke vorm. Brünner* P. 1517a; (Azo-), Darst. von Gelb, Orange, Roth aus diazotirten Basen n. aromatischen Oxyssäuren u. einer β -Oxynaphthoëlsulfosäure *W. Harmsen* P. 1518a; (Azo-), Darst. von Braun aus Chrysoïdin u. Diazoverbindungen *Aktienges. für Anilinfabr.* P. 1519a; (Azo-), Erzeugung auf d. Baumwollfaser *C. Holliday* P. 1693a; Extraktion aus Farbhölzern *F. Pereire* P. 1693a; aus Chinolin u. Chinaldin *W. Spalteholz* 1847b; blau, schwefelhaltig, Darst. aus Diäthylanilin *Lembach* u. *Schleicher* P. 1891b; blau, Darst. aus alkylirten Amidoazoderivaten des Toluols u. Anisols *O. Mühlhauser* P. 1892b; blau, aus Nitrosodimethylanilin dch. Chlorschwefel u. s. w.

- J. Espenschied* P. 2539*b*; roth, aus Paradimminon deh. amidirto Aether der Phenole *Kalle u. Co.* P. 2540*b*; roth, Darst. aus Benzalchlorid deh. Pyridin od. Chinolin *E. Jacobsen* P. 2541*b*; rosaroth bis violett, Darst. aus Orseille, Moringerbsäure, Resorcin u. s. w. deh. gährende Zuckerlösung *J. H. Loder* P. 2542*b*; blau, schwefelhaltig, Darst. aus Nitrosodimethylanilin *K. Oehler* P. 2699*b*; Const. der Azonaphthol—*C. Liebermann* 2858*b*; gelb, aus Pyridin- u. Chinolinbasen *E. Jacobsen* P. 2942*b*; violettroth, Entst. aus Thiophen deh. Phenylglyoxylsäure, Zus., Eig., *V. Meyer* 2971*b*; blau, aus Benzil deh. Thiophen *ders.* 2973*b*; grün, aus Phenanthrenchinon deh. Thiophen *ders.* 2973*b*; violett, aus Phenanthrenchinon deh. Methylthiophen *ders.* 2973*b*; blau, aus Alloxan deh. Thiophen *ders.* 2973*b*; blau, deh. Thiophen und Benzaldehyd *ders.* 2973*b*; aus Pyrrol durch Isatin, Phenylglyoxylsäure, Benzil, Phenanthrenchinon, Alloxan *ders.* 2974*b*; schwefelhaltig, Darst. aus Nitrosodimethylanilin *Aktienges. f. Anilinfabrikation* P. 3080*b*; aus Diphenylamin *A. Bernthsen* P. 3080*b*; orange-roth u. blaue, aus Nitrosoderivaten tertiärer arom. Basen *R. Mühlau* P. 3081*b*.
- Faserstoff aus Pflanzen, Entfernung des Leims *E. Fremy* u. *V. Urbain* P. 1247*a*; Entsteh. aus Fibrinogen *O. Hammarsten* R. 1109*a*; Isolirung aus Flachsstengeln *K. D. Ekman* P. 1400*a*.
- Ferment aus *Carica papaya* und aus der Schleimhaut d. Dünndarms vom Kalb *A. Baginsky* R. 804*a*.
- Ferrieyankalium, Einw. von Brom *V. Merz* u. *W. Weith* 2894*b*.
- Ferrieyansilber, Einw. v. Kaliumhydroxyd, Cyankalium *C. L. Bloxam* R. 2503*b*.
- Ferrocyankalium, Einw. v. Brom *V. Merz* u. *W. Weith* 2893*b*.
- Ferrocyan Silber, Einw. von Ammoniak *C. L. Bloxam* R. 2503*b*.
- Fett (neutral), Best. *M. Gröger* R. 90*a*; Darst. aus thierischen Abfällen deh. Warmpressen *A. J. Huet* P. 97*a*; Bestimmungsapparat *Gawalovsky* R. 258*a*; aus Reiskeimen (Palmitinsäure) *G. Campari* R. 415*a*; Prüfung *K. Zulkowsky* 1140*a*; cont. Dest. *C. M. Pielsticker* P. 1246*a*; Prüfung *K. Zulkowsky* 1315*a*; Reinigung zu Speisewecken mit Ulmenrinde *S. H. Cochran* P. 1400*a*; Verseifungswertho *E. Valenta* R. 2507*b*; Verseifung deh. Zinkoxyd *Poullain* u. *Michaud* P. 2543*b*; Const. der natürlichen — *J. A. Wanklyn* R. 2672*b*; Bildung im Thierkörper *A. Lebedeff* R. 2687*b*; Resorption im Dünndarm *T. Zawarykin* R. 2689*b*; Verseifung mit Ammoniak *C. Violette* u. *A. Buisin* P. 2699*b*;
- Fibrinogen, *O. Hammarsten* R. 1109*a*.
- Fieber, Theorie des — *N. Zuntz* R. 92*a*; Sauerstoffverbr. u. Kohlensäureausscheidung bei Meerschweinchen *D. Finkler* R. 245*a*.
- Filter, Neuorungen *A. Vollmar* P. 98*a*.
- Filterpressen für ätzende Flüssigkeiten *W. F. A. Hartmann* P. 2781*a*;
- Filtration von Abflusswässern, verkockte Caunelkohle m. Thon *O. Bowen* P. 1247*a*; *E. N. v. Regézy* R. 1506*a*; sehr feiner Niederschläge *L. de Boisbaudran* R. 2659*b*; Darst. poröser kieselsäurehaltiger Stoffe *C. F. Claus* P. 2695*b*.
- Firniss, Cement-Leinöl — Darst. aus Portland-Cement, Kali u. Harz od. Leinöl *E. Neumann* P. 3081*b*.
- Fische, Analysen des Fleisches *W. O. Atwater* 1839*b*; Guaninablagerung *A. Ewald* u. *C. F. W. Krukenberg* R. 1883*b*; Zus. der Schuppen und Knochen *H. Weiske* R. 2315*b*.

- Flavanilin, Entst. aus *o*-Amidocetophenon dch. Chlorzink *F. Besthorn* u. *O. Fischer* 73a; aus Amidobenzoösäure *Farbwerke, vormals Meister, Lucius* u. *Brüning* P. 817a; Const. *O. Fischer* 1820b.
- Flavenol, Darst., Acetylderiv., Uebf. in Lepidincarbonsäure, Picolintricarbonsäure durch Oxydation, Const. *F. Besthorn* u. *O. Fischer* 69a.
- Flavolin, Eig., Uebf. in Nitroflavolin, Amidoflavolin (Flavanilin), Const. *diés.* 68a.
- Fleisch, Verdaulichkeit in verschiedener Zubereitung *F. Jessen* R. 1882b; Fäulnisprodukte *A. Gautier* u. *A. Etard* R. 2526b. R. 2527b.
- Flüssigkeiten, Zusammendrückbarkeit *E. Pagliani* und *J. Vicentini* R. 2760b.
- Flugstaub, italienischer, Zus. im Vergleich zu Saharasand *Tacchini* R. 2320b.
- Fluorammonium, Reinigung *P. T. Austen* u. *F. Wilber* R. 3059b.
- α -Fluorborssäureaceton, Einw. v. Wasser *F. Landolf* R. 962a.
- Fluoren s. u. Diphenylenmethan.
- Fluorwasserstoffsäure, Lösungswärme *Guntz* R. 1669a.
- Formaldehyd, Darst. *B. Tollens* 917a.
- Foramid, Darst. aus Rhodanammonium dch. Ameisensäure *J. Schulze* R. 2291b.
- Formamidin, Entst. aus Formimidoäther dch. alkoh. Ammoniak *A. Pinner* 357a. 1647a.
- Formanilid, Darst., Uebf. in Aethyl-*i*-thioformanilid, Eig. *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 145a.
- Formanthramin, Entst. aus Anthramin, Eig., Anal. *A. Bollert* 1638a.
- Formimidoacetat, Entst. aus Formimidoäther, Eig., Anal. *A. Pinner* u. *Klein* 1652a.
- Formimidoäther, Chlorhydrat, Entst. aus Blausäure u. Alkohol dch. Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Ameisensäureäther, Formamidin, Dimethylformamidin, Diphenylformamidin *A. Pinner* 353a; Uebf. in gemischte *o*-Ameisensäureäther, Amidine, Acetate *ders.* 1643a.
- Formimidoäthylenäther, Entst., Eig. *A. Pinner* u. *Klein* 1653a.
- Formylbenzylamidobenzoösäure, Entst. aus Chinolinbenzylchlorid dch. Permanganat, Eig. *A. Claus* u. *F. Glyckherr* 1285a.
- Fraktionierung, Methode *D. Mendelejew* R. 1225a.
- Fraxinus excelsior, Blätterbestandtheile, Gehalt an Gerbsäure *W. Gintl* u. *F. Reinitzer* R. 85a.
- Fuchsinschweflige Säure, Verh. geg. Citronenöl, *H. Schiff* 2013b.
- Fulminate, Uebf. in Hydroxylamin, Const. *A. Steiner* 1481a. 2419b.
- Fumarsäure, Entst. aus Brenzschleimsäure *H. B. Hill* 1131a.
- Furfuraldoxim, Entst. aus Furfurol, Eig., Anal., Chlorhydrat, Natriumsalz, Aethyläther *F. Oderheimer* 2988b.
- Furfurin, Acetyl-, Benzoyl-derivate, Ueberf. in Carboxäthylfurfurin *R. Bahrmann* R. 1380a.
- Furfurol, Entst. aus Faryl dch. Alkohol und Cyankalium *F. Jourdan* 659a; Uebf. in Furfuraldoxim *E. Oderheimer* 2988b.
- Furfurylutidindicarbonsäure, Entst., Eig. *R. Schiff* u. *J. Paliti* 1603a.
- Faryl, Uebf. in Furfurol u. Brenzschleimsäureäther dch. Alkohol u. Cyankalium *F. Jourdan* 659a.
- Fuselöl, Reinigung dch. Petroleumessenz *H. Ujhely* P. 1516a; Entfernung von üblem Geruch u. Wasser *J. K. Field* P. 2700b.

G.

- Gadolinit, Trennung der Erden *C. A. von Welsbach* R. 2497b.
- Gährung, Theorie der — ausserhalb der Hefezellen *A. Mayer* R. 257a;

- C. Nügeli* R. 257a; im Schlamme der Teiche, Sümpfe und Kloaken
H. Tappeiner 1742b; Entfernung der Säure aus gegohrenen Getränken dch. borsaure Magnesia *A. G. Salomon* P. 2943b.
- Galipein, Isolirung aus Angusturarinde, Eig., Salze *Körner* u. *C. Böhlinger* R. 2305b.
- Galle, Reaktionen d. Pigmente *S. Capranica* R. 1105a.
- Gallenfistel an Hunden *F. Röhmnn* R. 257a.
- Gallensäure, Verh. geg. Eiweiss u. Peptone *R. Chittenden* und *J. Ely* R. 974a; Anw. von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei Pettenkofer'scher Reaktion R. 1511a.
- Gallium, Trennung von Wismuth, Kupfer und Quecksilber *L. de Boisbaudran* R. 87a; von Silber, Gold, Palladium u. Platin *ders.* R. 222a; von Rhodium *ders.* R. 579a; von Iridium *ders.* R. 1886b; Abscheidung aus Salzmischen *ders.* R. 2320b; Trennung *ders.* R. 2531b. 2691b.
- Gallussäure, Nachweis dch. Cyankaliumlösung *S. Young* R. 2691b.
- Galvanisches Element von Leclanché, Vorgänge *E. Divers* R. 224a; aus Kupfer, Zink und Gips mit Chlorzinklösung *K. Schüler* P. 1519a; Anw. von Kupferoxyd *F. de Lalande* u. *G. Chaperon* R. 2659b.
- Ganomatit, Anal. *A. Sjögren* R. 3075b.
- Ganzzeug, Ber. aus Stroh, Lumpen, Indische Getreidehalme dch. Kalk u. Schwefligsäure *G. Archbold* 350a.
- Gas, Retorten zur Oelgasbereitung *R. Drescher* P. 2327b.
- Gasanalyse, in der Vorlesung *A. Ladenburg* 1478a.
- Gase, kritischer Punkt der verflüssigbaren — *J. Jamin* R. 1492a.
- Gasometer, *L. G. de Saint-Martin* R. 1491a.
- Gaswasser, s. Ammoniakwasser.
- Gefrierpunkte, Regelmässigkeiten *F. M. Raoult* R. 1669a.
- Gelatine, Darst. aus thierischen Abfällen dch. Warmpressen *A. J. Huet* P. 97a.
- Gelatinepepton, Ident. *P. Tatarinoff* R. 2689b.
- Gelsemin, Darst., Eig., Salze, physiologische Wirkung *A. Gerrard* R. 797a.
- Gemüse, Gehalt an Eiweissstoffen u. anderen Stickstoffverbindungen *C. Böhmer* R. 435a.
- Gerbsäure in Fraxinus excelsior-Blättern, Eig. *W. Gintl* u. *F. Reinitzer* R. 85a.
- Gewebe, Darst. von unverbrennlichen Stoffen dch. Zuckerverb. m. Boraten, Phosphaten, Silicaten, Wolframaten d. alkalischen Erden *Sailliot* u. *David* P. 582a.
- Gewicht, spezifisches, Apparat zur Best. *W. W. J. Nicol* R. 952a; von concentrirten Schwefelsäuren *G. Lunge* u. *P. Naef* R. 953a; fester Körper Verh. bei hohem Druck *W. Spring* 2723b; von anorganischen Salzen *F. W. Clarke* R. 2913b.
- Gips, Verarb. auf Asphaltstein *C. Brasche* u. *L. Mityau* P. 581a; Verarb. auf künstl. Steine *W. Pöstjes* P. 581a; Härtung u. Färbung *Société anonyme de Certaldo* P. 1120a; Erhärtung des Kesselsteins *H. Le Chatelier* R. 1859b.
- Glas, Gewinnung aus Schmelzöfen *E. Heusser* P. 2538b; Kalkthonerdsilicat, Darst. *O. Korschelt* P. 2696b; Gehalt an Arsen *W. Fresenius* R. 2933b.
- Globularin, Isolirung aus Globularia alypum u. Globularia vulgaris *Heckel* u. *Schlagdenhauffen* R. 573a.
- Gluconsäure verschied. Ursprungs, Ident. *A. Herzfeld* R. 2763b.
- Glucose, Best. *P. Lagrange* R. 2775b.
- Glutamin, Darst. aus Runkelrübensaft, Verh. *E. Schulze* u. *E. Boss-*

- hard* 312a; Nachweis in Pflanzensäften und Extrakten *E. Schulze R. 2776b*.
- Glutarimid, Entst. aus Glutarsäure, Eig., Uebf. in Pyridinderiv. *O. Bernheimer R. 1683a*.
- Glutarsäure, Ueberf. in Glutarimid *ders. 1683a*.
- Glutin, Eig. *H. Weiske R. 2314b*.
- Glycerin, Dest. *G. Payne P. 97a*; Baryum- und Calciumsalze, Darst., Verh. b. Erhitzen *A. Destrem R. 227a*; Gew. aus Seifenlaugen *Société E. Brochon u. Co. P. 983a*; Darstell. aus Seifenunterlaugen *J. P. Battershall P. 1246*; aus Seifenunterlaugen *E. Brochon u. Co. P. 1400a*; Uebf. in norm. Butylalkohol deh. Bakteriengährung *A. Vigna 1438a*; in Glycerintrinitrit *O. Masson 1699b*; Ausdehnung u. Zusammenziehung der wässrigen Lösungen *A. Emo R. 1857b*; Elektrolyse mit Elektroden von Kohle u. Platin *A. Bartoli u. G. Pappasogli R. 2276b*; Uebf. in Glycolsäure *H. Kiliani 2414b*.
- Glycerinbromhydrin, Darst. *V. H. Veley R. 786a*.
- Glycerinsäure, Uebf. in Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure durch Spaltpilzgährung *A. Fitz 845a*; aktive *J. Leukowitsch 2720b*.
- Glycerintrinitrit, Entst. aus Glycerin durch Salpetrigsäure, Eig., Anal. *O. Masson 1699b*.
- Glycidsäure, Verh. geg. Hydroxylamin *V. Meyer 169a*.
- Glycocoll, Einw. auf Hippursäureäther, Entst. von Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure *T. Curtius 756a*; Einw. auf Acetylglycocolläther, *ders. 757a*; auf Phenylsenföl *O. Aschan 1545a*; Darst. aus Chloressigsäure *M. Nencki 2827b*.
- Glycocolläthyläther, Entsteh. aus Glycocoll deh. Alkohol u. Salzsäure, Eig., Uebf. in Glycocollimidanhydrid *T. Curtius 754a*; Einw. von salpetrigsaurem Natrium *ders. 2230b*.
- Glycocollimidanhydrid, Entsteh. aus Glycocolläthyläther deh. Säure, Eig., Const. *T. Curtius 755a*.
- Glycocollsilber, Einw. v. Acetylchlorid *T. Curtius 756a*.
- Glycol, Uebf. in Aethylenchlorhydrin deh. Salzsäure *A. Ladenburg 1407a*.
- Glycolate, Bildungswärme *D. Tommasi R. 1093a, de Forcrand R. 1093a*.
- Glycolid, Wärmeentw. bei Uebergang in Glycolsäure *ders. R. 1669a*.
- Glycolsäure, Wärmeentwicklung bei Neutralisation, Salzbildung *derselbe R. 962a, 963a*; Dinatriumsalz *ders. R. 1870b*; Entstehung aus Glycerin *H. Kiliani 2414b*; Entst. aus Chloressigsäure durch Marmor, Kryst., Kalksalz *A. Hölzer 2954b*.
- Glycosen, Ueberf. in Saccharin *C. Scheibler 2434b*.
- Glyoxal, Ueberf. in Glyoxim durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *M. Wittenberg u. V. Meyer 505a*.
- Glyoxaläthylin (Paraoxalmethylin) Entst. aus Glyoxal durch Aldehydammoniak, Ueberf. in Oxalmethyläthylin, Oxaläthyläthylin, Oxalpropyläthylin *B. Radziszewski 487a*.
- Glyoxal-*i*-amylin, Entst. aus Glyoxal deh. Valeraldehyd, Eig. *ders. 747a*.
- Glyoxal-*i*-butylin, Entst. aus Glyoxal deh. *i*-Butylaldehyd, Eig. *ders. 747a*.
- Glyoxalin, Uebf. in Benzylglyoxalin *O. Wallach 539a*; Const. *B. Radziszewski 748a*.
- Glyoxal-*i*-oenanthylin, Entsteh. aus Glyoxal deh. Oenantholammoniak Eig. *ders. 748a*.
- Glyoxalpropylin, Entst. aus Glyoxal deh. Propylaldehyd, Eigensch., Uebf. in Oxalmethylpropylin, Oxaläthylpropylin, β -Oxalpropylpropylin *ders. 489a*.

- Glyoxalsäure, Einw. v. Hydroxylamin *V. Meyer* 822a.
- Gold, Verh. gegen andere Metalle *A. van Riemstijk* R. 387a; Darst. aus Antimon-, Arsen-, Schwefel- u. Tellur enthaltenden Erzen *C. de Vauréal* P. 580a; Salze *P. Schottländer* R. 1362a; Reaktionen *A. Carnot* R. 2533b.
- Goldchloridchlorhydrat, Wassergehalt *J. Thomsen* 1585a.
- Gras, Umwandlung in Heu *P. E. Frankland* R. 1687a.
- Guajakharzsäure, Uebf. in Bronzocatechin *J. Herzig* R. 421a.
- Guajakol, Uebf. in Dinitroguajakol, Diamidogujakol *ders.* R. 420a.
- Guajakonsäure, Uebf. in Dinitroguajakol *ders.* R. 421a.
- Guanidin, Uebf. in Biuret-dieyanamid durch Acetylharnstoff *F. Rasinsky* R. 791a.
- Guanin, Ablagerungsorte b. Fischen *A. Ewald* u. *C. F. W. Krukenberg* R. 1883b; Uebf. in Bromguanin *E. Fischer* u. *L. Reese* R. 3071b.
- Guano, Best. d. Stickstoff in salpeterhaltigem — *J. Koenig* R. 437a.
- Guanylgruppe, Const. *E. Bamberger* 1459a.
- Guanylharnstoff, Uebf. in Guanylthioharnstoff *ders.* 1461a.
- Guanylthioharnstoff, Entst. aus Dieyandiamid oder Guanylharnstoff dch. Schwefelwasserstoff *ders.* 1460a.
- Guarana, Caffeingehalt *Femester* R. 91a.
- Guttapercha, Ersatzmittel durch Copal, Campher, Terpentinöl durch Schwefel mit Eiweiss oder Casein, und Gerbsäure *M. Zingler* P. 583a.
- H.**
- Hämatoïn, Verh. gegen schweflige Säure *E. Erdmann* u. *G. Schultz* R. 430a.
- Hämatoxylïn, Hexacetylderiv., Verh. geg. Salpetersäure *dies.* R. 430a.
- Hämoglobin, der Hunde, Molekulargewicht *J. Marshall* R. 574a; der Schweine, Best. des Molekulargewichts *R. Kütz* R. 1511a.
- Halogene, Reaktionsfähigkeit in gemischten Haloäthern *L. Henry* R. 1217a; verschiedene Reaktionsfähigkeit in gemischten Haloäthern *ders.* R. 1366a.
- Harn, der Menschen, Vorkommen von Magnesium ammonium phosphat kristallen *H. Weiske* 63a; Chemie des — *G. Salomon* R. 94a; menschlicher, Gehalt an Paraxanthin *ders.* 195a; Löslichkeit von phosphorsaurem Kalk *E. Salkowski* R. 575a; Vorkommen von Protocatechusäure *W. Smith* R. 578a; menschlicher, giftige Wirkung *B. Bocci* R. 578a; *J. Schiffer* R. 578a; Verh. nach Einführung von Phenol u. Benzol *E. Kütz* R. 1110a; Best. der Extraktivstoffe u. d. Reduktionsvermögens *Etard* u. *C. Richet* R. 1104a; Vorkomm. v. Mannit im — der Hunde *M. Jaffé* R. 1388a; der Pferde, flüchtige Eettsäuren *C. Schotten* R. 1509a; Untersuchung auf Zucker *Gautrelet* R. 1688a; Nachweis von Albumin *A. R. Haslam* R. 1688a; Indigo bildende Substanzen *G. Hoppe-Seyler* R. 1883b; Vorkomm. d. Acetessigsäure *R. von Jaksch* R. 2314b; Bestimm. von Jod nach Kersting *F. Pecirka* R. 2315b; Indigo bildende Substanzen *G. Hoppe-Seyler* R. 2931b; Ursprung der Hippursäure *C. Schotten* R. 2932b; Farbstoffe *P. Plösz* R. 2933b.
- Harnsäure, Formveränderung dch. Glycerin *G. Colasanti* R. 1104a; Löslichkeit in Salzlösungen *E. Jahns* R. 2506b; Constitution *A. Michael* R. 2506b.
- Harnstoff, Titrierung mit Quecksilbernitrat *C. Voit* R. 94a; Vermehrung nach Einfuhr von *m*-Aminobenzoesäure im thierischen Organismus *E. Salkowski* R. 574a; Best.

- L. Hugouency* R. 1881*b*; Nachweis in wässriger Lösung *C. L. Bloxam* R. 2322*b*; Einw. auf Acetessigäther *R. Behrend* 3027*b*.
- Harzessenz, Isolierung von *m*-Aethylpropylbenzol *A. Renard* R. 2510*b*; Isolierung von *m-i*-Butyltoluol, *p*-Butyltoluol *W. Kelle* und *A. Baur* 2559*b*.
- Hausmannit, Entst. aus Manganchlorür *A. Gorgeu* R. 1364*a*.
- Haut, Funktion der — bez. Körpertemperatur und Wärmeregulierung *W. Winternitz* R. 94*a*.
- Hefezellen, Theorie der Gärung ausserhalb der — *A. Mayer* R. 257*a*; *C. Nügeli* R. 257*a*.
- Helenit, fossiler Kautschuk *A. Nawratil* R. 2312*b*.
- Helicin, Einw. auf Harnstoff und Thioharnstoff, *Const. H. Schiff* R. 800*a*.
- Helvyns, aus Virginia, Analyse *R. Haines* R. 263*a*.
- Heptachlornaphtalin, Entst. aus Tetrachlornaphtochinon, *Eig. A. Claus* u. *H. v. d. Lippe* 1019*a*.
- Heptan (aus *Pinus sabiniana*), Uebf. in Chloride, Heptylalkohole, Heptylsäure, Methylpentylketon, Butylmethyläthylen *C. Schorlemmer* und *T. E. Dale* R. 1217*a*.
- Heptinsäure, Nichtexistenz *R. Fittig* 1939*b*.
- Heptolacton, s. a. *α*-Aethylvalerolacton.
- β*-Heptylheptylaldehyd, Entst. aus Oenanthol deh. Reduktion, Uebf. in Heptylhexylessigsäure, *β*-Heptylheptylalkohol *W. H. Perkin* 1029*a*.
- Heu, Gasarten b. Entst. *P. E. Frankland* R. 1687*a*.
- Hexaäthylbenzol, Entst. aus Benzol deh. Aluminiumchlorid u. Aethylbromid, *Eig. K. Galle* 1749*b*.
- Hexabromdiazamidobenzol, Entst. aus Tribromanilin, *Eig. H. Silberstein* R. 794*a*.
- Hexachlorpicolin, Entst. aus Komenaminsäure, *Eig.*, Uebf. in Chlorpicolin, Dichlorpicolinsäure, Dichloroxycolinsäure, Chloroxycolinsäure *H. Ost* R. 1374*a*.
- Hexadecylalkohol, Entst. aus Palmitinsäure, Acetyläther *F. Krafft* 1723*b*.
- Hexadecylen, Entst. aus Hexadecylpalmitat, *Eig.*, *Anal. ders.* 3023*b*.
- Hexadecylpalmitat, Entst. aus Palmitylehlorid durch Hexadecylalkohol, *Eig.*, *Anal.*, Uebf. in Hexadecylen *ders.* 3023*b*.
- Hexahydronaphtalin, Entst., *Eig.*, Sulfosäuren, Uebf. in Bromdihydronaphtalin *A. Agrestini* R. 796*a*.
- Hexahdropicolinsäure, Entst., *Eig. H. Ost* R. 1375*a*.
- Hexamethylenamin, Silbersalz *L. Pratesi* R. 2918*b*.
- Hexamethylviolett, Base^o. *Fischer* u. *G. Körner* 2909*b*.
- Hexinsäure, Nichtexistenz *R. Fittig* 1939*b*.
- β*-Hexylacetessigäther, Entst., *Eig.*, Uebf. in Heptylmothylketon, Hexylessigsäure *K. Lundahl* R. 789*a*.
- Hexylalkohol, Entst. aus Methyläthylacrolein deh. Reduktion, *Eig.*, Acetat, Bromür *A. Lieben* u. *S. Zeisel* R. 788*a*.
- pr*-Hexylalkohol (*norm.*), Entst. aus Hexylamin durch Salpetrige Säure, *Eig.*, *Anal.*, Uebf. in Hexylameisensäure-, Hexylbenzoösäureäther, Hexylehlorid, Hexylthiocarbaminsäure, Dihexylthioharnstoff, Hexylsenföf *J. Frentzel* 744*a*.
- pr*-Hexylamin (*norm.*), Entst. aus Oenanthaldehyd, Uebf. in Hexylalkohol *ders.* 744*a*.
- Hexylbenzol, Entst. aus Benzylbromid durch *i*-Aethylbromid *J. Schramm* R. 2296*b*.
- p*-Hexylehlorid (*norm.*), Entst. aus Hexylalkohol durch Phosphortrichlorid, Identität *J. Frentzel* 745*a*.

- Hexylenäther, Entst., Eig. *A. Destrem R. 229a.*
- Hexylenalkohol, Entst. a. Calciumglycerat dch. Erhitzen, Eig., Chlorid, Bromid, Jodid u. s. w. *ders. R. 228a.*
- Hexylenbromhydrin, Entst. aus Hexylenoxyd *L. Henry R. 2498b.*
- Hexylenchlorhydrin, Eig., Uebf. in Hexylenacetylchlorhydrin, Hexylenchloronitrin, Hexylendinitrin *ders. R. 2498b.*
- Hexylenchlorid, Entst. a. Hexylen dch. unterchlorige Säure, Eig., Uebf. in Chlorhexylen, Hexylenketon *ders. R. 2498b.*
- Hexylenjodhydrin, Entst. aus Hexylenoxyd *ders. R. 2498b.*
- Hexylessigsäure, Entst. a. Hexylmalonsäure, Eig., Aethyläther *K. Ludahl R. 789a.*
- β -Hexylmalonsäure, Entst. aus β -Hexylmalonsäureester, Eig., Uebf. in Hexylessigsäure *ders. R. 789a.*
- β -Hexylmalonsäureester, Entst., Eig., Uebf. in β -Hexylmalonsäure *ders. R. 789a.*
- norm.-prim.*-Hexylsenföhl, Entst. a. Hexylthiocarbaminsäureom Hexylamin dch. Kupfersulfat, Eig., Anal., Ueberf. in Hexylthioharnstoff *J. Frentzel 746a.*
- norm.-primär.*-Hexylthioharnstoff, Entst. aus Hexylsenföhl, Eig., Anal. *ders. 746a.*
- Hippursäure, Bild. beim Menschen in Krankheiten *F. Kronecker R. 1508a.*
- Hippursäureäther, Einw. auf Glycocoll *T. Curtius 756a.*
- Hippurylharnstoff, Entst. aus Harnstoff durch Hippursäureäther *ders. 757a.*
- Holz, Auslaugen mit Alkalisulfiten *F. C. Kudelski P. 2325b;* trockene Dest. bei niederer Temperatur *F. C. Mabery R. 2919b;* Zus. verschiedener Sorten in Beziehung auf Verbrennungsfähigkeit *E. Gottlieb R. 3064b.*
- Homoanthrachryson, Entstehung aus Kresorsollinsäure *O. Jacobsen u. F. Wierss 1962b.*
- Homohydroapoptropin, Entst. a. Hydroapoptropin, Eig., Const. *L. Pesci R. 244a.*
- α -o-Homo-m-oxybenzoësäure, s. a. β -m-Homosalicylsäure.
- β -o-Homo-m-oxybenzoësäure, Entst. aus α -Nitro-o-toluylsäure od. a. o-Toluylsulfosäure, Eig., Calciumsalz, Uebf. in Methoxysäure, β -Methoxy-o-phtalsäure, β -Oxy-o-phtalsäure *O. Jacobsen 1963b.*
- β -m-Homosalicylsäure, Entst. aus Brom-o-toluylsäure, Eig., Calciumsalz *ders. 1963b.*
- Honig aus Sumatra, Analyse *A. Franchimont R. 415a.*
- Hopfenöl, Darst. aus käuflichem Lupulin *J. Ossipoff R. 3073b.*
- Humus, Best. in Ackererden *G. Loges R. 435a.*
- o-Hydrazinanisolsulfosäure, Entst. aus o-Amidoanisol, Eig., Salze, Acetylderiv., Uebf. in Hydrazinanisoläthylharnstoff *H. Reisenegger R. 3066b.*
- Hydrazine, Const. *E. Erlenmeyer 1457a;* Veroinigung mit Ketonen *E. Fischer u. F. Jourdan 2241b.*
- o-Hydrazinphenolsulfosäure, Entst. aus o-Amidophenol, Kaliumsalz *H. Reisenegger R. 3066b.*
- p-Hydrazinphenolsulfosäure, Entst. aus p-Amidophenol, Eig. *ders. R. 3066b.*
- Hydrazobenzol, Uebf. in Azobenzol dch. Aethyldichloramin *A. Pierson u. K. Heumann 1049a.*
- Hydroacridin, Bild. aus Acridin, Verh. geg. Oxydation *A. Bernthsen u. F. Bender 1972b.*
- Hydroapoptropin, Entst. aus Apoptropin, Uebf. in Homohydroapoptropin *L. Pesci R. 243a.*

- Hydrobenzoin, Entst. aus Benzaldehyd dch. Acetylchlorid u. Zinkstaub *C. Paal* 636a.
- Hydrobenzoin diacetat, Entst. aus Benzaldehyd dch. Acetylchlorid u. Zinkstaub, Uebf. in α -Stilbenchlorid *ders.* 637a.
- Hydroberberin, Verh. *O. Bernheimer* R. 2685b.
- Hydrochinon, Uebf. in Oxyhydrochinon *L. Barth* und *J. Schreder* R. 1231a; Darst. aus Anilin, Uebf. in Hydrochinonsulfosäure u. -disulfosäure *A. Seyda* 688a; in Nitranilsäure durch Salpeterschwefelsäure *R. Nietzki* 2092b; in *p*-Oxydiphenylamin, Diphenyl-*p*-phenylendiamin *A. Calm* 2799b; in Benzyl-, Dibenzylhydrochinon *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* R. 3072b.
- Hydrochinonchinolin, Entst., Eig. *K. Hock* 836a.
- Hydrochinondisulfosäure, isomer, Entst. aus *p*-Amidophenoldisulfosäure, Salze *H. Wilsing* R. 240a.
- Hydrochinondisulfosäure, Entst. aus Hydrochinon, Eig., Salze, Verh. geg. Kalischmelze oder Ammoniak *A. Seyda* 690a.
- Hydrochinonsulfosäure, Entst. aus Hydrochinon, Eig., Salze, Verh. geg. Kalischmelze oder Ammoniak *ders.* 688a.
- Hydrocumarilsäure, Entst. aus Cumarilsäure, Eig., Salze, Aethyläther *R. Fittig* u. *G. Ebert* R. 412a.
- Hydrofurfuryllutidindicarbonsäure, Entst. aus Furfurol, Acetessigäther u. Ammoniak, Eig., Anal. *R. Schiff* u. *J. Puliti* 1608a.
- Hydro-*o*-methylehinaldin, Entst., Eig., Anal. *O. Doebner* und *W. von Miller* 2469b.
- Hydro-*p*-methylehinaldin, Entst., Eig. *ders.* 2471b.
- α -Hydropiperinsäure, Uebf. in Dibrompiperhydronsäure *E. Bari* R. 414a.
- β -Hydropiperinsäure, Entst. aus Piperinsäure oder α -Hydropiperinsäure, Eig., Uebf. in Brom- β -hydropiperinsäure, Piperhydronsäure *E. Bari* R. 413a.
- Hydrophenylacridin, Entst. aus Phenylacridin, Eig., Anal., Uebf. in Methylhydrophenylacridin *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1815b.
- Hydrophenyllutidincarbonsäure, Entst. aus Benzaldehyd dch. Acetessigäther u. Ammoniak, Eig., Anal. *R. Schiff* u. *J. Puliti* 1607a.
- Hydrosorbinsäure, Uebf. in Caprolacton dch. verdünnte Schwefelsäure *Fittig* 373a.
- Hydrotropidin, Entst. aus Tropinodür, Eig., Anal., Salze *A. Ladenburg* 1408a.
- Hydroxylamin, Einw. auf Lävulinsäure, Mesoxalsäure, Benzoylcyanid, Glyoxalsäure, Benzophenon *V. Meyer* 822a; Verh. zu Benzaldehyd *J. Petraczek* 824a; zu *i*-Amylaldehyd, Paraldehyd, Metaldehyd *ders.* 829a; Entst. aus Fulminaten *A. Steiner* 1484a; Einw. auf Säureanhydride, Lactone, ungesättigte Säuren, hydroxylierte Aldehyde, Thioaldehyde *B. Lach* 1782b; Reduktion dch. Kupfer-Zink-Element *Gladstone* und *Tribe* R. 2488b.
- Hydroxylaminderivate, Struktur *W. Lossen* 873a.
- α -Hydroxymimmsäure, Entst. aus Phenyl- β -brommilchsäure *J. Plöchl* 2821b.
- β -Hydroxymimmsäure, Entst. aus Phenyl- α -brommimmsäure *ders.* 2821b.
- Hymenodictyonin, Isolirung aus Hymenodictyon excelsum, Eig. *W. A. H. Naylor* R. 2771b.
- Hyperoxyde, maassanalytische Best. *W. Diehl* R. 261a; Darst. *L. Mond* P. 980a.
- Hypertitansäure, Bild. *A. Piccini* R. 1216a.

I.

- Ichthyol, Verhalten *R. Schröter R. 1105a.*
- Icterus *E. Stadelmann R. 253a. 255a.*
- Imabenzil, Entst. aus Benzil durch Ammoniak, Eig., Uebf. in Benzilimid *T. Zincke 891a.*
- Imide, Zersetzung durch Säuren *W. Ostwald R. 77a.*
- Imidocarbamidothiosäureäthyläther, Entst. aus Äthylenbromid dch. Thioharnstoff, Eig. *R. Andreasch R. 964a.*
- Indigo, Darst. aus *o*-Amidoderiv. d. Acetophenons und Phenylacetylen *Badische Anilin- und Sodafabrik P. 818a;* Entsteh. aus *ps*-Isatoxim, Isatinchlorid, Äthylisatin, Const. *A. Baeyer 2203b;* Einw. von Eisensalzen *L. Margary R. 2929b;* Darst. aus Anilin *P. Meyer P. 2942b.*
- Indigoblau, Darst. aus *o*-Nitroacetphenon *Badische Anilin- und Sodafabrik P. 2540b.*
- Indikator, Verw. v. Lakmus, Methyloorange, Phenacetolin, Phenolphthalein *R. T. Thomsen R. 976a;* Anw. von Phenolphthalein und Phenacetolin *II. Beckurts R. 3073b.*
- Indirubin s. a. Indogenid v. Isatin.
- Indogenid von Benzaldehyd, Entst. aus Indoxyl dch. Benzaldehyd, Eig., Anal. *A. Baeyer 2197b;* v. Brenztraubensäure, Entsteh. aus Indoxyl dch. Brenztraubensäure, Eig., Anal. *ders. 2199b;* v. *p*-Nitrobenzaldehyd, Entst. aus Indoxyl durch *p*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal. *ders. 2199b;* von Isatin syn. Indirubin cfr. *ders. 2200b.*
- α -Indogenid v. *ps*-Isatin syn. Indigo cfr. *ders. 2204b.*
- β -Indogenid von Äthyl-*ps*-isatin, Entsteh. aus Indoxyl durch Äthyl-*ps*-isatin, Eig., Anal., Const. *ders. 2200b.*
- Indol, Entst. aus Tetrahydrochinolin dch. Erhitzen *L. Hoffmann und W. Königs 738a;* Bild. bei der Fäulniss des Eiweiss *E. Baumann R. 1106a;* Entst. aus Skatol *M. Fletli R. 2681b; R. 2928b.*
- i*-Indol, Molekulargrösse *F. P. Treadwell u. V. Meyer 342a.*
- Indophenole, Unters. *R. Mühlau 2843b.*
- Indoxyl, Uebf. in Indoxylnitrosamin dch. Natriumnitrit *A. Baeyer 2190b;* Uebf. in Indogenid v. Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd, Brenztraubensäure, β -Indogenid von Äthyl-*ps*-isatin *ders. 2197b.*
- Indulin, Entst. a. Diazoamidobenzol *O. N. Witt u. E. Thomas R. 1102a.*
- Invertirung, Einfluss der Temperatur u. Concentration d. Salzsäure auf Geschwindigkeit *F. Urech 762a.*
- Iridium, Nachweis *L. de Boisbaudran R. 1394a.*
- Iridiumkaliumdoppelsalz *derselbe R. 1494a.*
- Iridiumsulfat, violett. *ders. R. 1678a.*
- Isäthion säure diäthylschwefelsäure, Natriumsalz *J. Engelcke R. 2291b.*
- Isatamidobenzamid, Entsteh., Eig. *H. Schiff R. 1232a.*
- Isatin, Ueberf. in *i*-Nitrosooxindol *S. Gabriel 518a;* Verh. geg. Alkohol u. Cyankalium *F. Jourdan 660a;* Const. *Kolbe R. 2305b;* Darst., Uebf. in Indigo *P. Meyer P. 2942b;* Farbstoffbildung dch. Pyrrol *V. Meyer 2974b.*
- Isatinchlorid, Uebf. in Indigo dch. Schwefelammonium *A. Baeyer 2203b.*
- ps*-Isatin- α -äthylloxim, Constit., Anal. *ders. 2192b.*
- Isatoäthylloxim, Entst. a. Isatoxim Eig., Anal. *A. Baeyer u. W. Comstock 1709b.*
- Isatoxim, Uebf. in Isatoäthylloxim, Äthylisatoäthylloxim *dies. 1709b.*
- ps*-Isatoxim, Uebf. in *ps*-Isatin- α -äthylloxim, Äthyl-*ps*-isatin- α -äthylloxim *A. Baeyer 2192b.*

Itamalsäure, Entsteh. aus Itabrom-
brenzweinsäure, Eig., Uebf. in Para-
consäure *A. Beer R. 406 a.*

Itabrombrenzweinsäure, Uebf. in
Itamalsäure, Paraconsäure *derselbe*
R. 406 a.

J.

Jaune Indien, Gehalt an Euxanthon
C. Gräbe R. 864 a.

Jod, Löslichkeit in Arsentrichlorid
J. W. Mallet R. 224 a.; Bestimm. in
flüchtigen organischen Verbindungen
Plimpton und Graves R. 1111 a.;
Fluorescenz d. Lösungen *E. Lommel*
R. 1493 a.; Nachweis neben Chlor
und Brom durch Eisensulfat *A. Ga-*
vazzi R. 2320 b.; Darst. aus organi-
schen Jodrückständen *Gladstone u.*
Tribe R. 2488 b.

o-Jodhydrozimmtsäure, Entsteh.
aus *o*-Jodzimmtsäure, Eig., Analyse
S. Gabriel u. M. Herzberg 2037 b.

m-Jodhydrozimmtsäure, Entsteh.,
Eig., Anal. *dies. 2039 b.*

p-Jodhydrozimmtsäure, Entsteh.,
Eig., Anal. *dies. 2040 b.*

Jodkalium, Gehaltsbest. des käufl.
W. Lenz R. 2774 b.

Jodoform, Nachweis in thierischen
Flüssigkeiten *S. Lustgarten R. 90 a.*

o-Jodphenol, Entsteh. aus Phenol-
natrium deh. Jod *C. Schall 1897 b.*

Jodpropylbenzol, Entstehung aus
p-Amidopropylbenzol, Eig., Anal.
E. Louis 110 a.

Jod-*i*-propylbenzol, Entstehg. aus
p-Amido-*i*-propylbenzol, Eig., Anal.
ders. 114 a.

Jodsilberammoniak, Entsteh., Zus.
A. Longi R. 1214 a.

Jodstickstoff, Zers. durch Licht-
strahlen *A. Guyard R. 2490 b.*

Jodwasserstoff, Best. neb. Schwefel-
wasserstoff *H. Topsøe R. 260 a.*; quan-
titative Best. neben Schwefelwasser-
stoff deh. Wasserstoffhyperoxyd *A.*
Classen u. O. Bauer 1065 a.

o-Jodzimmtsäure, Entstehung aus
o-Diazozimmtsäure, Eig., Analyse,
Ueberf. in *o*-Jodhydrozimmtsäure *S.*
Gabriel u. M. Herzberg 2037 b.

m-Jodzimmtsäure, Entst. aus Diazo-
zimmtsäure, Eig., Anal. *dies. 2039 b.*

p-Jodzimmtsäure, Entstehg., Eig.,
Anal. *dies. 2040 b.*

Johannisbeeren, Reifeuntersuchung
C. Anthor R. 803 a.

Jute, Uebf. in Furfurol *C. F. Cross*
u. E. J. Bevan R. 415 a.

K.

Kadmiumoxyd, Neutralisations-
wärme *J. Thomsen 2616 b.*

Kältmischung aus Alkohol und
Schnee *J. Moritz R. 219 a.*

Kaffee, Verfälschg. *Sormani R. 431 a.*;
Conservirung von —-Mehl durch
Zuckerkalk *F. Schnitzer P. 2943 b.*

Kainit, Verarbeitung *M. Nahsen*
P. 2777 b.

Kairin(Oxyhydromethylchinolinchlor-
hydrat), Entsteh. aus Oxyhydrochinolin,
Eig., Anal., Krystallformen, Verh.
im Organismus der Thiere *O. Fischer*
715 a. 717 a. 719 a.

Kairocoll, Entsteh. aus α -Aethoxyhy-
drochinolin durch Chloressigsäure,
Eig., Anal., Verh. im Organismus
der Thiere *ders. 719 a.*

Katrolin, physiologische Wirkung *L.*
Hoffmann u. W. Königs 740 a.

Kalium, Erkennung neben Magnesium
und Natrium *G. Campari R. 387 a.*;
Ausdehnungscoefficient im festen u.
flüssigen Zustande *E. B. Hagen 1668 a.*;
Best. als Kaliumplatinchlorid *R.*
Kissling R. 2691 b.

Kaliumbromid, Löslichk. in Wasser
bei hohen Temperaturen *W. A. Tilden*
u. W. A. Shenstone R. 2486 b.

Kaliumcarbonat, Verh. geg. Schwefel
und schweflige Säure bei Rothgluth
Berthelot R. 566 a.; Uebf. in Aetzkali
durch Eisenoxyd *Löwig P. 813 a.*;
s. a. F. A. Flückiger 1143 a.; Darst.

- aus Kaliumchlorid *La Société anonyme Lorraine industrielle* P. 2535b.
- Kaliumchlorat, Vertheilung im Organismus d. Menschen bei Vergiftung *C. Bischoff* 1343a; Löslichkeit bei hohen Temperaturen in Wasser *W. A. Tilden* u. *W. A. Shenstone* R. 2486b.
- Kaliumchlorid, Löslichk. in Wasser b. hohen Temperaturen *dies.* R. 2486b.
- Kaliumchromchlorid, Entst., Eig. *Godefroy* R. 2499b.
- Kaliumhydroxyd, Darst. aus Kaliumcarbonat deh. Eisenoxyd *Löwig* P. 813a; aus Potasche u. Kalk *H. Herberts* P. 2324b; Prüfung auf Salpeter- u. Ammoniakgehalt deh. Dütenprobe *H. Hager* R. 2529b.
- Kaliumdisulfat, Anw. als Condensationsmittel *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 149a.
- Kaliumferricyanid, Darst. *C. Engler* u. *C. Bader* P. 2326b.
- Kaliumferrocyanid, Titration *K. Zulkowsky* R. 2503b.
- Kaliumfluoride, Bildungswärme *Guntz* R. 2272b.
- Kaliumjodid, Löslichkeit in Wasser bei hohen Temperaturen *W. A. Tilden* u. *W. A. Shenstone* R. 2486b.
- Kaliumpermanganat, Lichtempfindlichk. *A. Reissmann* R. 2278b.
- Kaliumsescquicarbonat, Bildung, Anal., Kryst. *C. Rammelsberg* 273a; s. a. *F. A. Flückiger* 1143a.
- Kaliumsulfid, Darst. aus Potascherückständen *W. Helbig* P. 95a.
- Kalium-*m*-sulfid, Entst., Uebf. in Kaliumsulfat u. Schwefel *Berthelot* R. 381a.
- Kalk von Theil, Verh. geg. Wasser *E. Landrin* R. 1365a.
- Kalktriplit, Analyse *Igelström* R. 1242a.
- Kartoffel, Oxalsäuregehalt *M. Siewert* R. 435a.
- Kautschuk, Vulcanisiren *H. Graf de la Tour du Breuil* P. 1516a; fossiler *A. Nawratil* R. 2312b; Behandlung m. Kampher bei Schwefeln *H. Gerner* P. 3082b.
- Kautschukwaaren, Behandl. behufs sammetartigen Aussehens *J. Reithoffer* P. 1247a.
- Kesselstein, Anw. v. *Eucalyptus globulus* *G. Downie* P. 3082b.
- Ketolactonsäure, Entstehung aus β -Aethylacetsuccinsäureäther, Salze *S. Young* R. 405a.
- Kieselfluorwasserstoffsäure, Salze, Anw. zur Härtung mürber Kalksteine *L. Kessler* R. 1364a.
- Kieselguhr, Uebf. von flüssigen Mineralsäuren in feste Form *Vorster* u. *Grüneberg* P. 2778b.
- Kieselsäure, Kalksalz *E. Landrin* R. 1095a; Uebf. in Kieselsäure *D. Konowaloff* R. 1214a; Darst. v. Calciumbisilikat, Gehlenit, Melithit, Spessartgranat, Rhodonit, Sphen *L. Bourgeois* R. 2760b; Salze von Zink, Blei, Baryum, Strontium, Darst. *C. F. Claus* P. 2696b; Verarbeitung von Erden und Steinarten zu hydraulischen Zuschlägen *C. Bielenberg* P. 2697b; Darst. fester, poröser Steine *A. Frank* P. 2697b.
- Kirschen, Reifeuntersuchg. *C. Anthor* R. 804a.
- Kitt, Theorie der Erhärtung *H. Le Chatelier* R. 1211a.
- Klärpapier, Darst. aus ungeleimtem Papier deh. Eiweiss oder Hausenblase, Gelatine, Tannin *R. Jacobsen* P. 984a.
- Knallquecksilber, Einw. v. Sulfoeyanwasserstoffsäure *A. Ehrenberg* R. 2504b.
- Knochen, Kohlensäureuntersuch. *H. Weiske* R. 2316b.
- Knochenkohle, Phosphorsäurebest. *A. Stelling* R. 1112a; Darst. aus Loder deh. Bimstein u. hydraul. Kalk *M. E. Unger* u. *J. Wasem* P. 2700b.
- Kobalt, Trennung von Zink u. Nickel *O. C. Carter* R. 2319b.

- Kobaltammoniumverbindungen, *Maquenne R. 567 a.*
- Kohle, Verh. des Stickstoffs bei Destillation *W. Foster R. 785 a*; bei Elektrolyse *G. Papasogli R. 1209 a*; Uebf. in Benzol u. Homologe *J. Hardman P. 2697 b*; *J. A. Kendall P. 2698 b*; Dest. der Stein—deh. Einw. von Chlor und Salzsäure *E. Heusser P. 3078 b.*
- Kohlehydrat, thierisches Gummi im menschl. Körper *H. A. Landwehr R. 2935 b.*
- Kohlenoxyd, Darst. aus Kohlensäure deh. Zinkstaub *E. Noack 75 a*; Entst. aus Kohlensäure deh. Zinkstaub *H. Jahn 308 a*; Einw. auf Wasserdampf bei elektrischer Ausströmung u. bei Berührung mit Platinschwamm *L. Maquenne R. 1358 a*; Verflüssigung *S. Wroblewski* und *K. Olszewski R. 1359 a*; Einw. auf Natriumacetat und Natrium-*i*-amylat *W. Pötsch R. 1369 a*; Darst. aus Kohlenoxyd durch Zinkstaub *L. P. Kinnicut R. 1494 a*; Uebf. in Kohlensäure deh. aktiven Sauerstoff *E. Baumann 2146 b*; *A. R. Leeds R. 2660 b*; Einw. auf Alkoholate *M. Schröder R. 2761 b.*
- Kohlensäure in der Grundluft *G. E. Bentzen R. 256 a*; Best. b. constantem Volumen *K. Sondén R. 259 a*; Bez. zw. Spannung u. Temperatur *A. Jarolimek R. 383 a*; Gehalt in der Luft *A. Müntz* u. *E. Aubin R. 1884 b*; Bez. z. Schwefelkohlenstoff *J. Tyndall R. 2492 b*; antiseptische Eigenschaften *H. Kolbe R. 2528 b*; Best. neben Sulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten d. Alkalien *E. Zatzek R. 2690 b.*
- Kohlensäurediphenyläther, Uebf. in Salicylsäure u. Phenetol deh. Natriumäthylat *W. Hentschel R. 795 a.*
- Kohlensäurephenyläthyläther, Uebf. in Salicylsäure u. Phenetol deh. Phenolnatrium *ders. R. 795 a.*
- Kohlenstoff, Verh. gegen Schwefel unter Druck *W. Spring 1002 a*; Affinitätsgrößen *A. Geuther R. 1370 a*; Vergasungswärme *A. Boillot R. 2272 b*; Best. in Eisen u. Stahl *J. E. Stead R. 2318 b*; *G. Zabudsky R. 2318 b.*
- Kohlenstoffsulfid, Verbrennungswärme *J. Thomsen 2616 b.*
- Koks, Gewinnung *H. Aitken P. 1515 a.*
- Komenaminsäure, Uebf. in Pyrokommenaminsäure, Dihydrooxypyridincarbonensäure, Chlorpicolin *H. Ost R. 1373 a.*
- Komensäure, Entsteh. aus Aethylkomensäure *E. Mennel R. 402 a.*
- Korkabfälle, Verwerthung zu porösen Mahlkörpern *Buchholz* u. *Neddermann P. 582 a.*
- Kresol, Uebf. in Tribromtoluchinon *G. Spica R. 793 a*; Uebf. in Toluol deh. Phosphortrisulfid *A. Geuther R. 2767 b.*
- o*-Kresol, Uebf. in *o*-Toluylsäure *V. Merz 513 a*; Uebf. in Dichlor-*o*-kresol *A. Claus* u. *P. Riemann 1598 a*; Uebf. in Tri-*o*-kresylphosphat deh. Phosphoroxchlorid *R. Heim 1769 b*; Uebf. in *m*- β -Methyleumarin des Toluols deh. Acetessigäther *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg 2127 b.*
- m*-Kresol, Uebf. in Propyl-*m*-kresol *G. Mazzara R. 242 a*; Uebf. in Nitroso-*m*-kresol deh. Nitrosylsulfat, Nitrokresol *G. Bertoni R. 242 a*; Uebf. in *i*-Propyl-*m*-kresol, Di-*i*-propyl-*m*-kresol, Dipropyl-*m*-kresol *G. Mazzara R. 792 a.*
- p*-Kresol, Uebf. in *p*-Toluylsäure *V. Merz 513 a*; Uebf. in Tetra-*p*-kresylsilicat *A. Martini* u. *A. Weber 1252 a*; Uebf. in Dichlor-*p*-kresol *A. Claus* u. *P. Riemann 1598 a*; Uebf. in Tri-*p*-kresylphosphat deh. Phosphoroxchlorid *R. Heim 1768 b*; Uebf. in *m*- β -Methyleumarin des Toluols deh. Acetessigäther *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg 2127 b.*
- Kresorsellinsäure, Entsteh. aus *o*-Toluylsulfosäure, Eig., Salze *O. Jacobsen* u. *F. Wiers 1960 b.*

- Kritischer Punkt von Sauerstoff *S. Wroblewski R. 2485b*; von verflüssigten Gasen *W. Ramsay 2485b*.
- Kritische Temperaturen verschiedener Flüssigkeiten *B. Paulsen 2633b*.
- Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien, Analyse *T. Potock R. 811a*.
- Krystallisation fester Substanzen unter hohem Druck *E. Jannettaz, Neel u. Clermont R. 2659b*; s. a. *G. Brügelmann R. 2759b*; fester Körper unter hohem Druck *W. Spring 2833b*.
- Kühler, Liebig'scher, Acnderung *W. A. Shenstone R. 952a*.
- Kunstdenkmäler aus Stein, Terracotta u. s. w. Conservirung, Härtung u. Färbung *A. Keim u. F. Thenn P. 2942b*.
- Kupfer, maassanalytische Best. *F. Weil R. 261a*; Abscheidung auf elektrischem Wege *W. H. Walenn P. 264a*; Darst. von siliciumhaltigem — *L. Weiller P. 264a*; Verb. m. Arsen dch. Druck *W. Spring 325a*; Verh. geg. Schwefel unter Druck *ders. 1002a*; Reinigung v. Arsen, Phosphor, Zinn und Chlor *D. Watson P. 581a*; Gewinnung aus Erzen auf galvanischem Wege *B. Kösing R. 1360a*; Trennung von Zink dch. Schwefelwasserstoff *E. Berglund R. 1393a*; Legirung m. Zink u. Eisen *G. A. Dick P. 1398a*; Vork. in Cerealien *E. Willoughby R. 1690a*; Legirungen mit Zinn od. Zink mit Eisen od. Mangan *A. Dick P. 2326b*; maassanalytische Best. nach *Barkes J. J. u. C. Beringer R. 2531b*; Legirung mit Siliciumeisen, Mangan, Wolfram *Huntington P. 2779b*; Aequivalentbest. dch. das Sulfat *H. Baubigny R. 2914b*; Scheidung von Wismuth *J. Löwe R. 3075b*.
- Kupferammoniumsulfat, basisches, Darst. *S. U. Pickering R. 2283b*.
- Kupferchlorid, Zähigkeit der Lösungen *J. Wagner R. 771a*.
- Kupferoxydhydrat, Nichtzersetzlichkeit *J. Löwe R. 1394a*.
- Kupfersulfat, basische Salze *S. U. Pickering R. 1360a*.
- Kupfersulfid, Entst. aus Kupfer u. Schwefel dch. Druck *W. Spring 1002a*; im Colloidzustande *ders. 1142a*; *L. T. Wright 1448a*; Löslichkeit in Sulfomolybdaten *Debray R. 1673a*.
- Kyanäthin, Uebf. in Kyanconiin, Methylkyanäthin, Aethylkyanäthin, Isodipinsäure *E. v. Meyer R. 82a*.
- Kyanconiin, Entst. aus Kyanäthin, Eig. *ders. R. 82a*.
- Kyanmethin, Entst. aus Cyanmethyl dch. Natrium, Eig., Uebf. in Bromkyanmethin *ders. R. 790a*.
- Kynurensäure, Oxydation *M. Kretschy R. 969a*; Nachweis *M. Jaffé R. 1511a*.
- Kynurin, Oxydation *M. Kretschy R. 969a*.
- L.
- Labferment, Vork. in Pflanzen *A. Baginsky R. 2528b*.
- Lactarius piperatus, Bestandtheile *T. Bissinger R. 1686a*.
- Lactone, Uebf. in Oxyssäuren *R. Fittig 373a*.
- Lärchenschwamm, Darst. von Agaricinsäure *E. Jahns R. 1386a*.
- Lävulinsäure, Ueberf. in *i*-Nitrovaleriansäure durch Hydroxylamin *V. Meyer 822a*; Uebf. in *i*-Nitrosovaleriansäure *Ad. Müller 1617a*.
- Lävulose, Verh. geg. Natriumamalgam *C. Scheibler 3010b*.
- Lagermetall *E. Mittler u. G. Sommer P. 2539b*.
- Lampensäure, Eigensch. *L. Leyler R. 1367a*.
- Lanthan, Atomgewicht *P. T. Clève R. 775a*.
- Lapachosäure, Darst. aus Lapacho, Eig., Salze, Bromid, Uebf. in Phtalsäure, Naphtalin, Const. *E. Faternò R. 800a*.

- Laserol, Entst. aus Laserpitin, Eig. *R. Kütz R. 1385 a.*
 Laserpitin, Entst. aus Enzianwurzel, Eig., Aether, Uebf. in Laserol *ders. R. 1385 a.*
 Langeroi, Continuirlich wirkender Apparat *Zeitser Eisengiesserei und Maschinenbau-Aktienges. P. 819 a.*
 Laurinsäure, Uebf. in Dodecylalkohol *F. Kraft 1720 b.*
 Lauroi, Ident. m. Dimethyläthylbenzol *H. E. Armstrong und A. K. Miller 2258 b.*
 α -Lauroi, Entstehung aus Campher *A. Reuter 627 a.*
 α -Lauroisulfosäure, Entst. aus Campher *ders. 627 a.*
 Lava vom Aetnaausbruch des Jahres 1869, Zus. *L. Ricciardi R. 811 a.*
 Lebon, chem. Ursache nach O. Loew und Th. Bokorny *E. Baumann R. 248 a;* Bez. d. Organischen Chemie zu den Erscheinungen d. Leben *C. F. Cross u. J. Bewan R. 388 a.*
 Leber, Eisengehalt in einem Falle von Leukämie *J. M. van Bemmelen R. 2317 b.*
 Lecithin, Versuch zur Synthese *F. Hundeshagen R. 2670 b.*
 Leder, Darst. aus wollenen Filzen oder Watten durch Natronlauge *A. Glatz P. 2699 b.*
 Leditansäure, Zus., Uebf. in Leditaxanthin *R. Thal R. 1503 a.*
 Ledum palustre, Isolirung des Camphers *B. Rizza R. 2311 b.*
 Legirungen, Zusammenpressen im geschmolzenen Zustande *L. Clémantot P. 264 a;* Raffiniren *J. A. Seyboth P. 1119 a;* von Blei u. Zinn *F. P. Hall R. 1216 a;* Volumänderung beim Schmelzen *F. Wiedemann R. 3046 b.*
 Legumin aus Lupinensamen, Verh. zu Salzlösungen *R. Ritthausen R. 428 a. 429 a.*
 Leim, Conservirung als Gallerte dch. Chlorcalcium, Herst. von flüssigem — *J. Horadam P. 984 a.*
- Lepidin, Darst. aus Cinchonin, Eig., Salze, Uebf. in Methylchinolinsäure *S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp R. 1381;* Ueberf. in Cyanin *ders. R. 1501 a.*
 α -Lepidincarbonensäure, Entstoh. aus α -Methylchinolin- β -carbonensäureäthyläther, Eig., Anal. *P. Friedländer u. C. F. Gohring 1837 b.*
 Leuchtgas, Reinigung dch. saures Calciumphosphat, Gips u. Torfkohle *J. Duke P. 816 a;* Zellentheervorlage *O. Mohr P. 1120 a;* Reinigung dch. Coksstaub mit Eisenoxyd anstatt Sägespähne *J. Walker P. 1121 a;* Best. des Schwefels *T. Poleck R. 1390 a;* Behandlung d. Gaskalk zur Schwefelgewinnung *G. R. Hislop P. 1515 a;* Gewinnung *H. Aitken P. 1515 a;* Retorte zur Darst. *G. W. u. E. H. Stevenson P. 1692.*
 Leucin, Vorkommen im Magon *C. A. Ewald R. 251 a;* optisches Drehungsvermögen *J. Mauthner R. 804 a;* Einwirkung auf Phenylsenföl *O. Aschan 1545 a;* Einwirk. von Jodmethyl *G. Körner u. A. Menozzi R. 2670 b.*
 p -Leukanilin, Salze, Uebf. in Benzoyl- p -leukanilin, Triacetyl- p -leukanilin, Tetracetylrosanilin, Rosanilin *E. Renouf 1301 a.*
 Leukoblen, Constit. *A. Bernthsen 2897 b.*
 Leukodibromchinonphenolimid, Entst. aus Dibromchinonphenolimid, Eig., Anal. *R. Möhlau 2848 b.*
 Leukoviolett, Const. *A. Bernthsen 2897 b.*
 Liebig-Denkmal *A. W. Hofmann 2703 b. 2783 b.*
 Lösung, Theorie der — *W. H. J. Nicol R. 564 a;* Vertheilung der Säuren und Basen *F. M. Raoult R. 951 a;* Theorie, Wärmeeffekt bei der Bildung *W. Atexjew R. 2272 b. 2275 b;* von Nitraten, Chloriden, Chromaten Sulfaten, Carbonaten, Orthophos-

- phaten, innere Reibung *K. F. Stotze R. 3016b.*
- Luft, Kohlensäuregehalt der Grund—
G. E. Bentzen R. 256a; Kohlen-
säuregehalt *A. Müntz u. E. Aubin*
R. 1884b.
- Luftbäder, *L. Meyer 1087a.*
- Lupine, Isolirung des giftigen Stoffes
in gewissen Arten *C. Arnold 461a*;
lecithinartiger Körper aus d. Keim-
lingen, Löslichk. *E. Schulze R. 2506b.*
- Lupinus luteus*, stickstoffhaltige Be-
standtheile der Keimlinge *E. Schulze*
u. J. Barbieri R. 1496a.
- Lupulin, Darstellung von Hopfenöl
J. Ossipoff R. 3073b.
- Lutidin, verschiedene Zersetzlichkeit
der isomeren Platinsalze *O. de Co-
ningk R. 796a.*
- β -Lutidin, Entsteh. aus Nitrooxy-
chinolin, Eig., Gold- u. Platinsalz
H. Weidel u. K. Hazura R. 85a.
- Lutidinsäure, Entst. aus Parvolin
A. Waage 2666b.
- Lymphangiectosie mit Lymphor-
rhagie *P. zur Nieden R. 253a.*
- M.**
- Maassflüssigkeit von Oelseife, Be-
reitung *C. R. C. Tichborne R. 258a.*
- Magen, Vorkommen von Milchsäure
und Leucin *C. A. Ewald R. 251a*;
Einfluss des Eisenoxydhydrats und
der Eisenoxydsalze auf künstliche
Verdauung und Fäulniss mit Pan-
kreas *N. A. Bubnow R. 1509a.*
- Magenschleimhaut, Reaktion *L.*
Edinger R. 247a.
- Magnesium, platinirtes, Anwendung
als Reduktionsmittel *M. Ballo 694a*;
Destillation im Vacuum *A. Schuller*
R. 771a; Verh. geg. Schwefel unter
Druck *W. Spring 999a.*
- Magnesiumbromid, Entst. aus Mag-
nesium dch. Brom *O. Lerch R. 2915b.*
- Magnesiumchlorid, Darst. aus
Magnesit und Dolomit *W. Windus*
P. 264a.
- Magnesiumjodid, Entstehung aus
Magnesium durch Jod *O. Lerch*
R. 2916b.
- Magnesiumsulfid, Entstehung aus
Magnesium u. Schwefel dch. Druck
W. Spring 999a.
- Magnetische Eigenschaft der Pla-
tinerze *T. Wilm 664a.*
- Mais, Fäulniss durch Schimmelpilz
A. Poehl 1987a.
- Malachitgrün, Darst. aus Benzal-
dehyd dch. Dimethylanilin u. Ka-
liumdisulfat, Nitroprodukt, Sulfosäure
O. Wallach u. Wüsten 150a.
- Malonsäure, Uebf. in Aethenyltri-
carbonsäure, Allyläthylen-tricarbon-
säure, Allylbernsteinsäure *E. Hjelt*
333a; Uebf. in Benzal-malonsäure
dch. Benzaldehyd *L. Claisen u. L.*
Crismer R. 1678a; Ueberführung in
Aethylidenessigsäure, Aethyliden-
malonsäure, Aethylidendimalonsäure,
Propylidenessigsäure *T. Kommenos*
R. 1679a; Uebf. in Trichloräthyliden-
malonsäureäther, Fumarsäure *ders.*
R. 1631a.
- Maltose, Verhältniss zum Dextrin in
Malzwürzen *J. West-Knights R. 438a*;
Darst., Salze, Acetylverb. *A. Herz-
feld R. 2672b.*
- Malzextrakt, Analyse *Klinkenberg*
R. 438a.
- Malzwürze, Verhältniss von Dextrin
zur Maltose *J. West-Knights R. 438a.*
- Mandolsäure (Links-), optisches
Drehungsvermögen *J. Lewkowitsch*
1565a; inactive, Spaltung in ihre
beiden optisch aktiven Isomeren *ders.*
1568a; Aethyläther, Entst. aus Phe-
nyloxyacetimidäther, Eig., Amid
C. Beyer R. 2515b; Uebf. der ak-
tiven in die inaktive *J. Lewkowitsch*
2721b.
- Mangan in d. dolomitischen Gesteinen
Dieulafoy R. 225a; Wirkung auf
Magen, Darm und Blut *R. Kobert*
R. 1508a; Atomgewicht *J. Dewar*
R. 1673a; Best. in Eisen und Stahl

- R. Schöffel* u. *E. Donath* R. 1690a;
M. Troilus R. 1690a; Best. neben
kleinen Eisenmengen *W. Diehl*
R. 2819b; volumetr. Best. *W. Hampe*
R. 2531b; Nachweis im Zink *A.*
Guyard R. 2691; volumetr. Best.
J. B. Mackintosh R. 2939b; Atom-
gew. *M. C. Marignac* R. 3056b; Ti-
trierung dch. Permanganat *C. Meincke*
R. 3074b; Anw. von Brom-Luft zur
Fällung *N. Wolff*, R. 3075b.
- Manganapatit, Darstellung *A. Ditte*
R. 1098a.
- Manganbrucit, Analyse *Igelström*
R. 1243a.
- Manganhyperoxyd, maassanaly-
tische Best. *J. W. C. Harvey* R. 262a;
natürliches, Bild. *Berthelot* R. 382a.
- Manganlegierungen, Darst. *G. Scott*
P. 265a.
- Manganoxyd, Const., Salze *O. T.*
Christensen R. 2495b.
- Mangansulfit, Kryst. *A. Gorgeu*
R. 567a; Doppelverb. mit Alkali-
sulfit *ders.* R. 779a.
- Mannit, Ueberf. in Methylpropyl-
äthylonoxyd *A. Eltekow* R. 398a;
in Mannitin *S. Scichilone* u. *A. De-*
narò R. 426a; Verh. geg. Spaltpilze
A. Fitz 845a; Vork. im Harn der
Hunde *M. Jaffé* R. 1388a; Isolirung
aus Ananas *L. Lindet* R. 2508b;
Derivat *A. Geuther* R. 2764b.
- Mannitin, Entst. aus Mannit durch
Salmiak, Fig. *S. Scichilone* u. *A. De-*
narò R. 426a.
- Maticocampher, Darst. aus Blättern
von *Piper angustifolium* Ruizet Pa-
von, Fig., Anal. *K. Kügler* 2841b.
- Maximalarbeit, Regel *Chruschtschow*
R. 948a.
- Mekonsäure, Uebf. in Aethylmekon-
säure, Aethylkomensäure, Komen-
säure, Mekonaminsäure, Bromoxyl-
bromkomensäure *E. Mennel* R. 401a;
in Pyridin *A. Lieben* u. *L. Haitinger*
1263a; in Pyridinderivate *II. Ost*
R. 1373a.
- Melanurensäure, Identität mit Di-
cyandiamidcarbonsäure *E. Bamberger*
1705b.
- Melasse, Entzuckerungdch. Kalk u. Al-
kohol *P. Degner* R. 2508b; s. a. Zucker.
- Melinointrisulfosäure, Entst. aus
p-Oxybenzaldehyd od. Benzaldehyd,
dch. β -Naphthol und Schwefelsäure,
Fig., Anal., Salze *W. Trziński* 2836b.
- Monthen, Ueberf. in Menthylchlorid
G. Arth R. 2523b.
- Menthol, Verh. geg. Hydroxylamin
E. Nägeli 499a.
- Menthylchlorid, Entst. aus Monthen
G. Arth R. 2523b.
- Mesitylalkohol, Entst. aus Mesityl-
bromid, Fig. *P. Wispeck* 1578a.
- Mesitylbromid, Uebf. in *s*-Dimethyl-
phenyllessigsäure, Mesitylalkohol, Car-
bomesyl *ders.* 1577a.
- Mesitylen, Uebf. in Benzylmesitylen
dch. Benzylchlorid und Aluminium-
chlorid *E. Louise* R. 78a; in Chlor-,
Dichlormesitylen, Dibrommesitylen,
Mesitylensäure, Dimethylphenyllessig-
säure, *G. Robinet* R. 965a; in Me-
sitylenbromid, Mesitylenribromid *A.*
Colson R. 966a; in Benzoylmesi-
tylen dch. Benzoylchlorid *E. Louise*
R. 966a; in Mesitylenglycerin *A.*
Colson R. 2507b; Entst. aus Aceton
E. Varenne R. 2673b.
- Mesitylenbromid, Entst., Fig. *ders.*
R. 966a.
- Mesitylenchlorid, Entst., Fig., Uebf.
in Mesitylensäure, Dimethylphenyl-
essigsäure *G. Robinet* R. 965a.
- Mesitylendibromid, Entst., Fig.,
ders. 965a, *A. Colson* R. 966a.
- Mesitylendichlorid, Entsteh., Fig.
G. Robinet R. 965a.
- Mesitylenglycerin, Entst. aus Me-
sitylen, Fig. *A. Colson* R. 2507b.
- Mesitylenglycol, Entst. aus Di-
chlormesitylen, Fig. *Robinet* und
Colson R. 2297b.
- Mesitylenribromid, Entst., Fig.
A. Colson R. 966a.

- Mesityloxim, Entst. aus Mesityloxyd, Eig., Anal. *E. Nägeli* 495a.
- Mesityloxyd, Uebf. in Mesityloxim *ders.* 495a; Einw. von Natriumdisulfit *A. Finner* 1729b.
- Mesoxalsäure, Einw. von Hydroxylamin *V. Meyer* 822a.
- Messing, Abscheidung auf elektrischem Wege *W. H. Walenn* P. 264a; Phosphorisieren *J. Whiting* P. 1515a.
- Metalbumin, Verh. *H. A. Landwehr* R. 2934b.
- Metalddehyd, Verh. zu Hydroxylamin *J. Petraczek* 829a.
- Metalle, Zusammenpressen im geschmolzenen Zustande *L. Clémentot* P. 264a; Grenze der Verdrängbarkeit *N. Beketow* R. 775a; Raffinieren *J. L. Seyboth* P. 1119a; Ausbringung aus Erzen *A. M. G. Sébillot* P. 1119a; Gew. aus Erzen *E. A. Parnell* P. 1398a; Reduktion u. Reinigung *R. S. Ripley* P. 1119a; Entgasung im geschmolzenen Zustande *R. Aitken* P. 1692a; der IV. u. V. Gruppe bei Gegenwart von denen der VI. Gruppe in Schwefelalkalien *L. Storch* 2015b; Darst. auf elektrolytischem Wege *E. Marchese* R. 2326; Spektren der Dämpfe *H. Becquerel* R. 2487b; Gewinnung edler — aus Erzen *A. K. Huntington* u. *W. E. Koch* P. 2538b; Vernickelung u. Verkobaltierung *J. Vanderersch* P. 2538b; Volumänderung beim Schmelzen *E. Wiedemann* R. 3046b.
- Metalloidium, Darst. *H. Aron* R. 986a.
- Metanitrile, Geschichte *O. Wallach* Ga.
- Meteorit, am 16. Februar 1883 bei Alfianello in Italien gefallen *W. Flight* R. 2534b; von Alfianello, Anal. *P. Maissen* R. 2939b.
- Methämoglobin, Sauerstoffgehalt *G. Hüfner* R. 1510a.
- Methantrichinoiljodid, Entst. aus Chinolin dch. Jodoform, Eig., Anal. *O. Rhoussopoulos* 202a.
- Methenylanthraminamidin, Entsteh. aus Anthramin, Eig., Anal. *A. Bollert* 1637a.
- α -Methoxyhydromethylchinolin, Entst. aus Methoxychinolin *O. Fischer* P. 450a.
- β -Methoxy-*o*-phtalsäure, Entst. aus Methoxytoluylsäure, Eig., Salze, Anhydrid, Uebf. in β -Oxy-*o*-phtalsäure *O. Jacobsen* 1964b.
- Methoxytoluylsäure, Entst. aus β -*o*-Homo-*m*-oxybenzoesäure, Eig., Calciumsalz, Uebf. in β -Oxy-*o*-phtalsäure *ders.* 1964b.
- Methylacetessigäther, Ueberf. in Dinitroäthan *G. Chancel* R. 1495a; Verh. gegen Brom u. alkohol. Kali *R. Fittig* 1939b; Uebf. in *i*-Nitrosomethyläthyllessigsäureäther *L. Westenberg* 2997b.
- β -Methylacetsuccinsäureäther, Entst. aus α -Brompropionsäureäther dch. Natriacetessigäther, Eig., Uebf. in β -Acet-*i*-buttersäure, symm. Caprolacton *L. Guttstein* R. 403a.
- Methylacridin, Entst. aus Diphenylamin dch. Eisessig *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1805b.
- Methyläthylacetal, Entst., Eig. *Bachmann* R. 1371a.
- Methyläthylacetessigäther, Uebf. in Methyl- β -butylketon *J. Wislicenus* R. 2667b.
- Methyläthylacrolein, Entst. aus Propionaldehyd dch. Natriumacetat, Eig., Uebf. in Capronaldehyd, Hexylalkohol *A. Lieben* u. *S. Zeisel* R. 786a.
- Methyläthylacrylsäure, Entst. aus Methyläthylacrolein, Eig., Salze *ders.* R. 788a.
- Methyläthyläthylenoxyd, Entst. aus Methyläthyläthylen dch. unterchlorige Säure, Eig. *A. Eltekow* R. 397a.
- Methyläthylglyoxim, Natriumsalz, Diacetyläther *C. Schramm* 2187b.
- Methyläthylketon, Darst., Eig., Einw. v. Natrium *J. Schramm* 1581a.

- Methylaldehyd, Bestimmungsmethoden *L. Legler* 1933 a.
- α -Methylamidocaprocyamidin, Entst. aus Methylamidocapronsäure dch. Cyanamid, Eig., Acetyl-derivate *E. Duwillier* R. 1682 a.
- α -Methylamidocapronsäure, Uebf. in α -Methylamidocaprocyamidin durch Cyanamid derselbe *R. 1682 a.*
- Methylamin, Uebf. in Methylsulfaminsäure *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1267 a.
- Methyl-*i*-amylacetal, Entst., Eig. *Bachmann* R. 1372 a.
- Methylanilidocarbamidophenol, Entst. aus Thiocarbamidophenol, Eig., Platinsalz *F. A. Kalckhoff* 1827 b.
- Methylanthrachinon, isomer, Reinigung, Eig., Anal., Identität. Uebf. in Nitro-, Amido-, Acetylamido-, Oxy-, Acetoxymethylanthrachinon *H. Römer* u. *W. Link* 695 a.
- Methylarbutin, Entst., Eig. *H. Schiff* R. 800 a; Isolirung von Arbutin *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* R. 3072 b.
- Methylbenzylacetoximsäure, Entst. aus *i*-Nitrobenzylaceton dch. Hydroxylamin *C. Schramm* 181 a.
- Methylbrom-*m*-nitrophenol, Entst. aus Brom-*m*-nitrophenol dch. Jodmethyl, Eig., Anal., Reduktion, Salze *F. Pfaff* 614 a.
- Methyl-*i*-butylacetal, Entst., Eig. *Bachmann* R. 1372 a.
- Methyl- β -butylcarbinol, Entst., Eig., Uebf. in Jodid, Hexan, Hexylen *J. Wislicenus* R. 2667 b.
- Methyl- β -butylketon, Entst. aus Methyläthylacetessigäther, Eig., Uebf. in Methyl- β -butylcarbinol *ders.* R. 2667 b.
- o*-Methylchinaldin, Entst. aus *o*-Toluidin dch. Paraldehyd, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Hexahydro-methylchinaldin *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2469 b.
- m*-Methylchinaldin, Entst. aus *m*-Toluidin dch. Paraldehyd, Eig., Anal., Salze *dies.* 2471 b.
- p*-Methylchinaldin, Entst. aus *p*-Toluidin dch. Paraldehyd, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Hexahydro-methylchinaldin *dies.* 2470 b; Entst. aus *p*-Toluidin, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Methylchinophtalon *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 2603 b.
- Methylchinolin, Entst. aus *o*-Nitrobenzylidenaceton, Uebf. in Azofarbstoffe *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius* u. *Brüning* P. 982 a; Entst. aus Aniluvitonsäure *C. Böttiger* 2359 b.
- α -Methylchinolin, Entst. aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Aceton *P. Friedländer* u. *C. F. Gohring* 1835 b; Entst. aus *o*-Nitrobenzylidenaceton dch. Reduktion, Uebf. in Acetyl-anthranilsäure *V. Drewsen* 1953 b.
- α -Methylchinolin- β -carbonsäureäthyläther, Entstehung aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Acetessigäther, Eig., Anal., Uebf. in α -Lepidincarbonsäure *P. Friedländer* u. *C. F. Gohring* 1836 b.
- Methylchinolinsäure, Entst. aus Lepidin, Eig., Uebf. in Pyridintricarbonsäure, Methylpyridincarbonsäure *S. Hoogwerff* u. *W. A. van Dorp* R. 1382 a.
- p*-Methylchinophtalon, Entst. aus *p*-Methylchinaldin, Eig., Anal. *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 2603 b.
- α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, Salze, Uebf. in α -Methyl- β -äthoxycrotonsäure *R. Friedrich* R. 2668 b.
- β -Methylcumarin, Entst. aus Phenol dch. Acetessigäther, Eig. *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2127 b.
- Methylcumazonsäure, Entst. aus Amidooxypropylbenzoësäure, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Acetamidocuminsäure, Const. *O. Widmann* 2577 b.
- Methyldiguanid, Entst. aus Dicyandiamid dch. Kupfersulfat, Salze *A. F. Reibenschuh* R. 2292 b.

- Methyldiphenylaminazylin, Entst., Eig. *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* *R.* 2768*b*.
- Methyldiphenylaminsulfon, Entst. aus Thiodiphenylamin, Eig., Anal. *A. Bernthsen* 2901*b*.
- Methyldiphenylphthalid, Entst. aus Diphenyl-*p*-xylymethan, Eig., Uebf. in Salze d. Methyltriphenylmethan-carbonsäure *W. Hemilian* 2362*b*.
- Methlenblau, Zus., Anal., Uebf. in Methylenweiss dch. Natriumhyposulfid *A. Bernthsen* 1025*a*; Benutzung zum Nachweis v. Schwefelwasserstoff *E. Fischer* 2234*b*; Darst. aus Nitrosodimethylanilin, Const. *R. Mühlau* 2729*b*; Const. *E. Erlenneyer* 2857*b*; Entst. aus Dimethylphenylengrün *A. Bernthsen* 2903*b*.
- Methylenäthyläther, Entst. aus Trioxymethylen, Eig. *L. Pratesi* *R.* 1870*b*.
- Methylen dichinochlorhydrat, Entst. aus dem Jodhydrat dch. Chlorsilber, Eig., Platinsalz (Anal.) *O. Rhoussopoulos* 2004*b*.
- Methylen dichinojodhydrat, Entst. aus Chinolin dch. Methylenjodid, Eig., Anal. *ders.* 880*a*.
- Methylenitan, Darst., Verh. *B. Tolens* 919*a*.
- Methylenweiss, Entst. aus Methylenblau dch. Natriumhyposulfid, Eig., Anal., Acetyl-, Jodmethylderiv. *A. Bernthsen* 1027*a*.
- α -Methylglutarsäure, Entst. aus Saccharon, Eig. *H. Kiliani* *R.* 2294*b*.
- Methylglyoxalin, Uebf. in Tribrommethylglyoxalin, *p*-Methylglyoxalin *O. Wallach* 537*a*.
- p*-Methylglyoxalin, Entst. aus Methylglyoxalin, Eig., Platinsalz, Uebf. in Oxaläthylin *ders.* 542*a*.
- Methylglyoxim diacetyläther, Entsteh., Eig., Anal. *C. Schramm* 2187*b*.
- Methylgrün, Uebf. in Hexamethylviolett *O. Fischer* u. *G. Körner* 2910*b*.
- Methylhexylketon, Entst. aus Natriumacetat, Natrium-*i*-amylat und Kohlenoxyd, Eig. *W. Pötsch* *R.* 1369*a*.
- Methylhydrochinaldin, Entst. aus Tetrahydrochinaldin, Eig., Anal., Uebf. in Farbstoffe *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2463*b*.
- Methylhydrophenylacridin, Entstehung, Eig., Anal. *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1816*b*.
- p*-Methylimesatin, Entsteh. aus *p*-Toluy-*p*-methylimesatin, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 2264*b*.
- Methylindigo, Darst. von *o*-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius* u. *Brüning* *P.* 817*a*.
- p*-Methylindophenin, Entst. aus *p*-Methylisatin, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 2269*b*.
- p*-Methylisatin, Entst. aus *p*-Toluy-*p*-methylimesatin, Eig., Anal., Uebf. in Phenyl-*p*-methylimesatin, *m*-Brom-*p*-toluy-*p*-methylimesatin, *o*-Toluy-*p*-methylimesatin, *p*-Methylnitrosooxindol, *p*-Methylindophenin *ders.* 2265*b*.
- y*-Methylisatinimid, s. a. Methylimesatin.
- p*-Methylisatinphenylimid, s. a. Phenyl-*p*-methylimesatin.
- p*-Methylisatin-*p*-toluyimid, s. a. *p*-Toluy-*p*-methylimesatin.
- Methyljodid, Verh. geg. arsenigsaures Natrium, Zinnoxidnatrium *G. Meyer* 1440*a*.
- Methylkyanäthin, Entsteh., Eig. *E. v. Meyer* *R.* 82*a*.
- Methylnaphtalin, Entstehung aus α -Naphtylessigsäure *P. Boessneck* 1546*a*.
- p*-Methylnitrosooxindol, Entsteh. aus *p*-Methylisatin dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 2268*b*.
- Methylorange, Verw. als Indicator *R. J. Thomsen* *R.* 1513*a*; Anw. zum

- Nachweis freier Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde *O. Miller* 1991 *b*.
- α -Methyl- γ -oxyvaleriansäure, Entst. aus symm. Caprolacton, Salze *L. Guttstein R. 404 a*.
- Methylphenylamidoazotribrombenzol, Entst. aus Tribromdiazobenzol durch Methyl-diphenylamin, Schmp. *H. Silberstein R. 795 a*.
- Methylphenylanthracen, Entsteh. aus Methylphenylanthranol, Eig., Anal. *W. Hemilian 2367 b*; Entst. aus Methyltriphenylmethancarbonsäure, Eig., Anal., Uebf. in Methylphenyloxanthranol, Methylphenylanthracen *ders. 2365 b*.
- Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Säuren *E. Fischer u. Jourdan 2245 b*.
- Methylphenyloxanthranol, Entst. aus Methylphenylanthranol, Eig., Anal. *W. Hemilian 2366 b*.
- Methylpiperidin, Entst. aus Piperidinchlorhydrat dch. Methylalkohol, Const. *A. Ladenburg 2057 b*.
- Methylpropylacetal, Entst., Eig. *Bachmann R. 1371 a*.
- Methylpropylacetoxymsäure, Entst. aus *i*-Nitrosoäthylaceton dch. Hydroxylamin *C. Schramm 180 a*.
- Methylpropyläthylenoxyd, Entst. aus Mannit, Eigensch. *A. Eltekow R. 398 a*.
- m*-Methylpropylbenzol, Entsteh. aus *m*-Cymolsulfosäure *P. Spica R. 792 a*.
- m*-Methyl-*i*-propylbenzol, s. a. *m-i*-Cymol.
- Methylpropylglyoxim, Entst. aus *i*-Nitrosopropylaceton dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *C. Schramm 2185 b*.
- Methyl-*i*-propylkoton, Entst. aus Trimethyläthylenglycol *A. Eltekow R. 396 a*; Entst. aus Amylenbromid dch. Wasser od. aus Dimethylacet-
- ossigäther, *i*-Nitrosoverb. *E. Nügeli 2983 b*.
- Methylpyridincarbonsäure, Entstehung aus Methylchinolinsäure, Eig., *S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp R. 1382 a*.
- Methylstannsäure, Entst. aus Zinn-oxydulnatrium dch. Jodmethyl *G. Meyer 1442 a*.
- Methylsulfaminsäure, Entst., Methylamin *F. Beilstein u. E. Wiegand 1267 a*.
- Methylsulfoeyanpropimin, Jodhydrat, Entst., Eig., Anal. *J. Tscherniac u. C. H. Norton 348 a*.
- Methylsulfosäure, Salze *Nithack R. 2291 b*.
- Methyltetrahydrochinolin, Entst. aus Tetrahydrochinolin dch. Jodmethyl, Eig., Anal. *L. Hoffmann u. W. Königs 731 a*.
- Methyltiophen, Isolirung aus Roh-toluol, Dibromderiv. *V. Meyer 2970 b*; Verh. geg. Phenanthrenchinon *ders. 2971 b*.
- Methylthymo-*p*-acrylsäure, Entsteh. aus Methyl-*p*-thymotinaldehyd dch. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, Eig., Anal. *H. Kobek 2105 b*.
- Methyl-*p*-thymotinaldehyd, s. a. *p*-Thymotinaldehyd.
- Methyl-*p*-thymotinsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *p*-Thymotinsäure *H. Kobek 2100 b*.
- Methyl-*p*-toluid, Entstehung aus *m*-Brom-*p*-toluidin dch. Jodmethyl u. Natrium, Eig., Acetverb. *A. Claus u. A. Sternberg 914 a*.
- Methyltriphenylcarbinol-*m*-carbonsäure, Entst. aus Diphenyl-*p*-xylymethan, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Triphenylmethananhydrocarbonsäure *W. Hemilian 2371 b*.
- Methyltriphenylmethan, Entsteh. aus Methyltriphenylmethancarbonsäure, Eig., Anal., Uebf. in Triphenylcarbinolcarbonsäure *W. Hemilian 2368 b*.

- Methyltriphenylmethan carbon-säure, Salze, Entst., Uebf. in Methylphenylanthranol, Methyltriphenylmethan *ders.* 2365 b.
- Methylumbelliferon, Uebf. in α - u. β -Dimethylumbellsäure *W. Will* 2115 b.
- β -Methylumbelliferon, Entst. aus Resorcin dch. Acetessigäther, Eig., Anal., Ueberf. in Resacetophonon *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2122 b.
- β -Methylumbelliferon methyläther, Entst., Eig., Anal., Uebf. in β -Methylumbell-p-methyläthersäure, Uebf. in Dimethyl- β -resorecylsäure *dies.* 2124 b.
- β -Methylumbell-p-methyläthersäure, Entst. aus β -Methylumbelliferonmethyläther, Eig., Anal. *dies.* 2125 b.
- β -Methylvaleronacton, s. a. *L. Guttstein* R. 404 a.
- Methylviolett, Reduktionsprodukt, Entsteh. aus Acetyltetramethyl-p-rosanilin dch. Salzsäure *O. Fischer* u. *L. German* 706 a; Entst. aus Dimethylanilin dch. Chloranil, Eig., Krystallisation *H. Wichelhaus* 2005 b; Bildungsprocess *O. Fischer* u. *G. Körner* 2908 b; Kryst. Base aus —, Geschichte *H. Wichelhaus* 3044 b.
- Milch (Mutter-), Darst. künstl. — *O. Lahrmann* P. 93 a; der Kuh, Verdaulichkeit u. Mittel zur Erhöhung derselben *J. Uffelmann* R. 248 a; Stoffwechsel bei ausschliesslicher Ernährung mit — *Camerer* R. 256 a; Best. von Salicylsäure *A. Rémont* R. 263 a; Verfälschung und Nachweis derselben mit Refraktometer *A. Jörgensen* R. 439 a; Abnahme des Rückstandes dch. Zersetzung *P. Vieth* R. 439 a; Bez. zw. spec. Gewicht, Fett u. Nichtfett in d. Trockensubst. *E. Willoughby* R. 439 a; (Mutter-), Quant. Anal. *E. Pfeiffer* R. 440 a; Zusatz von Gelatine anstatt Zucker nach Condensation *W. J. Sweetland* P. 583 a; der Kuh, stickstoffhaltige Körper *Schmidt-Mühlheim* R. 1108 a; der Kuh, Vork. von Cholesterin *ders.* R. 1108 a; Eiweissstoffe, Verh. *L. Liebermann* R. 1114 a; der Frauen, Zus. *II. Struve* R. 1505 a; Sekretion *Schmidt-Mühlheim* R. 1507 a; Verh. der Phosphorsäure *A. Baginsky* R. 1508 a; Verdaulichkeit in verschiedener Zubereitung *E. Jessen* R. 1882 b; Zus. des Caseln *A. Danilewsky* R. 2312 b; Bestimmungen der Trockensubstanz *Schmidt-Mühlheim* R. 2692 b. *Schmöger* R. 2692 b; Nachweis kleiner Mengen Wasserzusatz *J. Uffelmann* R. 2693 b; Best. des Fettes *C. H. Wolff* R. 2694 b; Fettbestimmung, volum. *L. Liebermann* R. 2939 b; Conservirung *O. v. Roden* P. 2943 b.
- Milchsäure, Vorkommen im Magen *C. A. Ewald* R. 251 a; Nachweis u. quantit. Best. *R. Palm* R. 1113 a; Uebf. von Anilin in Chinaldin dch. Nitrobenzol und Schwefelsäure *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2007 b; Uebf. von o-Amidophenol in Oxychinaldin dch. o-Nitrophenol u. Schwefelsäure *dies.* 2010; aktive *J. Leukowitsch* 2720 b.
- Milchzucker, Bez. zw. Löslichkeit u. opt. Drehungserscheinung u. Formulirung d. Uebergangsgeschwindigkeit seiner Birotation in die normale *F. Urech* 2270 b; Uebf. in m-Saccharin *H. Kiliani* 2625 b.
- Milz, Einfluss auf Bildung des Trypsins *A. Herzen* R. 1106 a.
- Mineralien von Fritz Island, Pennsylvania, Analysen *B. Sadtler* R. 811 a.
- Minjak-Lagam, Darst. von ätherischem Oel u. Harz *G. Haussner* R. 1387 a.
- Molekulargewicht, Bez. zur Verdampfungsgeschwindigkeit. b. Flüssigkeiten *C. Schall* 3011 b.

- Molekularvolumen, Beziehung zur Löslichkeit der festen Körper *W. W. J. Nicol* 2160*b*; flüssiger Körper *H. Schiff* *R.* 2276*b*, 2656*b*; der Salzlösungen *W. W. J. Nicol* 2658*b*; flüssiger Verbindungen *R. Schiff* *R.* 2759*b*.
- Molybdän, zusammengesetzte Salze *W. Gibbs* *R.* 779*a*.
- Molybdäntotrasulfid, Entst., Eig., Anal. *G. Krüss* 2050*b*.
- Morphin, Oxydation *L. Barth* und *H. Weidel* *R.* 2684*b*.
- Morphium, Gewinnung bei gerichtlichen Untersuchungen *E. Scheibe* *R.* 797*b*.
- Mucin, Verhalten *H. A. Landwehr* *R.* 2934*b*.
- Muskel, Abhängigkeit der Contractionsart von den Mengenverhältnissen einiger Bestandtheile *A. Danilewsky* *R.* 576*a*.
- Muskelchemie, historische Notiz *T. Weyl* *R.* 577*a*.
- Mutterkorn, Einw. auf Fäulnis des Roggenmehles *A. Poehl* 1975*b*; violetter Farbstoff, Nachweis im Mehle *R. Palm* *R.* 2776*b*.
- Muskelstarre, Entstehungsweise, *C. Schipiloff* *R.* 91*a*.
- Myriapode, Erzeugung von Cyanwasserstoffsäure *C. Guldenstedden-Egeling* *R.* 92*a*.
- Myristinsäure, Uebf. in Tetradeacylalkohol *F. Kraft* 1721*b*.
- Myronsäure, Vorkommen und Best. des daraus gebildeten Senföls in den Samen der Cruciforen und in den Oelkuchen *V. Dirks* *R.* 434*a*.
- N.**
- Nahrungsmittel, Best. der Stärke und des Traubenzuckers *C. Faulenbach* *R.* 2322*b*.
- Naphta, Einwirkung von Chlor auf Destillationsprodukte *A. Kurbatow* *R.* 966*a*.
- Naphtalin, Verbind. mit Antimontrichlorid *W. Smith* u. *G. W. Davis* *R.* 243*a*; Uebf. in Hexahydronaphtalin *A. Agrestini* *R.* 796*a*; Ueberf. in α -Naphtonitrilsulfosäure *U. K. Dutt* 1250*a*; Uebf. in Trinaphtylcarbinol dch. Chlorpikrin u. Aluminiumchlorid *K. Elbs* 1275*a*.
- Naphtalindihydriir, Entst., Eig., Anal. *C. Gräbe* u. *P. A. Guye* 3032*b*.
- Naphtalinhexahydriir, Entstehg., Siedep. *dis.* 3031*b*.
- Naphtalinsulfamid, Uebf. in Phtalsulfosäure *J. Remsen* u. *W. J. Comstock* *R.* 2296*b*.
- Naphtalintetrahydriir, Bildung, Sulfosäure, Ueberf. in Naphtalindihydriir *C. Gräbe* und *P. A. Guye* 3028*b*, 3032*b*.
- α -Naphtochinolin, Eig., Salze, Uebf. in Naphtochinolinchinon, Phenylpyridindicarbonsäure, Phenylpyridin, Phenylpyridinketon *Z. H. Skraup* und *A. Cobenzl* *R.* 2305*b*.
- β -Naphtochinolin, Entstehung aus Naphtylamin dch. Nitrobenzol und Glycerin, Eig., Salze, Jodmethylat, Uebf. in Phenylpyridindicarbonsäure *dis.* *R.* 2306*b*.
- α -Naphtochinolinchinon, Entst. aus α -Naphtochinolin, Eig. *diselben* *R.* 2308*b*.
- β -Naphtochinonphenylhydrazin, Entst., Eig. *T. Zincke* 1563*a*.
- β -Naphtocumarin, Entstehg. aus Naphtolaldehyd dch. Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid, Eig., Anal., Ueberf. in β -Naphtocumarsäure *G. Kauffmann* 685*a*; Entst. aus β -Naphtocumarin durch Kali, Eig., Anal. *dis.* 686*a*.
- α -Naphtoölsäure, Darst. aus α -Cyanaphtalin, Uebf. in Naphtoylameisensäure, Naphtenyldiphenyldiamin *P. Boessneck* 639*a*.
- Naphtol, Nachweis in thierischen Flüssigkeiten *S. Lustgarten* *R.* 90*a*;

- Methyläther, Entstehung *W. Meyke R. 2514b.*
- α -Naphthol, Uebf. in α -Naphthylamin, dch. Chlorcalciumammoniak, Verh. geg. Chlorzinkammoniak *G. Benz 14a*; Uebf. in α - β -Dinaphthylamin dch. β -Naphthylamin u. Chlorcalcium *ders. 17a*; Entst. aus Phenylcrotonsäure *R. Fittig u. H. Erdmann 43a*; Verb. m. Pikrinsäure, Eig. *C. Marchetti R. 796a*; Uebf. in Tri- α -naphthylphosphat dch. Phosphoroxychlorid *R. Heim 1771b.*
- β -Naphthol, Uebf. in β -Naphthylamin u. β -Dinaphthylamin durch Chlorcalciumammoniak, Verh. geg. Chlorzinkammoniak, *G. Benz 9a*; Uebf. in α - β -Dinaphthylamin dch. α -Naphthylamin u. Chlorcalcium *ders. 17a*; Ueberf. in β -Naphtholtrisulfosäure *J. Lewinstein 462a*; Uebf. in Naphtholtrisulfosäure *L. Limpach 726a*; Verbindung mit Pikrinsäure, Eigensch. *C. Marchetti R. 796*; Uebf. in Glycerol *G. Rousseau R. 967a*; Uebf. in Tri- β -naphthylphosphat durch Phosphoroxychlorid *R. Heim 1770b*; Ueberf. in Chlor- β -naphthol, isomer *C. Schall 1901b*; Uebf. in Melinoformtrisulfosäure dch. *p*-Oxybenzaldehyd od. Benzaldehyd *W. Trzcinski 2836b.*
- Naphtholaldehyd, Uebf. in Naphthocumarin dch. Natriumacetat, Essigsäureanhydrid *G. Kauffmann 685a.*
- β -Naphtholazobenzol, Bromderiv. *L. Margary R. 2929b.*
- Naphtholblau, Unters., Constit. *R. Möhlau 2852b.*
- β -Naphtholdisulfosäure, Uebf. in bordeauxrothe Farbstoffe dch. Diazoxylol *Farbwerke, vormals Meister, Lucius u. Brüning P. 981a.*
- β -Naphtholsulfosäure, Entst. aus β -Naphthylaminsulfosäure, Ueberf. in Azofarbstoff *Badische Anilin- und Sodafabrik P. 448a*; Uebf. in β -Naphthylaminsulfosäure *Farbwerke, vorm. Brönnner P. 1517a*; Ueberführung in β -Naphthylaminsulfosäure *E. Landhoff 1932b.*
- β -Naphtholtrisulfosäure, Entsteh. aus β -Naphthol, Verh. zu Diazoxylol *J. Lewinstein 462a*; Entstehg. aus β -Naphthol, Ueberf. in Azofarbstoffe *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning P. 981a*; Darstellung aus β -Naphthol *L. Limpach 726a.*
- α -Naphthonitril, Entstehg. aus Tri- α -naphthylphosphat, Eig., Ueberf. in α -Naphthoölsäure *R. Heim 1781b*; Ueberf. in Nitronaphthonitril, Nitronaphthoölsäure *F. Graeff 2247b*; Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith 2887b.*
- β -Naphthonitril, Entstehg. aus Tri- β -naphthylphosphat, Eig. *R. Heim 1779b*; Uebf. in Nitronaphthonitril, Nitronaphthoölsäure *F. Graeff 2247b*; Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith 2887b.*
- α -Naphthonitrilsulfosäure, Entst. aus Naphthalin, Eig., Baryumsalz *U. K. Dutt 1250a.*
- α -Naphthoylemeisensäure, Entst. aus α -Naphthoyleyanid, Eig., Salze, Ueberf. in α -Naphthylglycolsäure, α -Naphthyleisigsäure *P. Boessneck 640a.*
- α -Naphthoyleyanid, Darstell. aus Naphthoylechlorid, Uebf. in Naphthoylemeisensäure *ders. 640a.*
- α -Naphthoyleformamid, (Schmp.), Ueberf. in α -Naphthoylemeisensäure *ders. 640a.*
- α -Naphthylacetamid, Entsteh. aus α -Naphthyleisigsäure, Ueberf. in das Nitril *ders. 641a.*
- α -Naphthylacetonitril, Entst. aus α -Naphthylacetamid, Eig. *ders. 642a.*
- α -Naphthyläthylenyldiphenylamin, Entst. aus Naphthyleisigsäure durch Anilin u. Phosphortrichlorid, Eig., Anal. *ders. 642a.*
- Naphthylamin, Acetylierung durch Acetamid *W. Kelbe 1200a.*
- α -Naphthylamin, Entst. aus α -Naphthol dch. Chlorcalciumammoniak *G.*

- Benz* 14a; Farbstoff dch. Dibromnaphthol *R. Meldola R. 571a*; Farbstoff durch Bromnaphthol *derselbe R. 571a*; Uebf. in Azofarbstoffe *O. Bredt P. 1121a*; *C. Rumpff P. 1121a*.
- β -Naphtylamin, Entst. aus β -Naphthol dch. Chlorcalciumammoniak *G. Benz 9a*; Uebf. in α - β -Dinaphtylamin durch α -Naphthol *ders. 17a*; Uebf. in β -Naphtylbenzglycoeyamin dch. Cyancarbimidamidobenzoësäure *P. Griess 338a*; Uebf. in *o*-Dibromnaphthalin *R. Meldola R. 421a*; Farbstoff durch Dibromnaphthol *derselbe R. 571a*; Einw. auf Rosanilin *ders. R. 964a*; Uebf. in Azofarbstoffe *C. Rumpff P. 1121a*; Ueberführ. in Naphtochinolin *Z. H. Skraup und A. Cobenzl R. 2306b*.
- β -Naphtylamin disulfosäure, Entst. aus β -Naphtholdisulfosäure *L. Landshoff 1932b*.
- β -Naphtylamin sulfosäure, Darst. aus β -Naphtylamin, Uebf. in β -Naphtholsulfosäure *Badische Anilin- und Sodafabrik P. 448a*; Entsteh. aus β -Naphtholsulfosäure dch. Ammoniak, Uebf. in Azofarben *Farbwerke vorm. Brünner P. 1517a*; Entst. aus β -Naphtholsulfosäure *L. Landshoff 1932b*.
- α -Naphtylamin trisulfosäure, Entst. aus Naphtylamin, Uebf. in Dinitronaphtholsulfosäure *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig P. 1517a*.
- β -Naphtylamin trisulfosäure, Entst. aus β -Naphtholtrisulfosäure *L. Landshoff 1932b*.
- β -Naphtylbenzglycoeyamin, Entst. aus Cyancarbimidamidobenzoësäure dch. β -Naphtylamin, Eig., Chlorhydrat *P. Griess 338a*.
- α -Naphtylessigsäure, Entst. aus Naphtoylameisensäure, Eig., Silbersalz, Anal., Uebf. in α -Naphtylacetamid, Naphtylacetnitril, Naphtyläthyldiphenyldiamin *P. Boessneck 641a*; in Methylnaphthalin *ders. 1546a*.
- α -Naphtylglycolsäure, Entst. aus Naphtoylameisensäure dch. Natriumamalgam, Eig., Anal. *ders. 641a*.
- α -Naphtylmethenyldiphenyldiamin, Entst. aus Naphtoësäure dch. Anilin und Phosphortrichlorid, Eig., Anal. *ders. 642a*.
- α -Naphtylsenföl, Entst. aus α -Dinaphtylschwefelharnstoff dch. Phosphorsäure *K. Mainzer 2017b*; Uebf. in Phenäthyl- α -naphtylthiocarbamid dch. Phenäthylamin *ders. 2022b*.
- β -Naphtylsenföl, Entst. aus β -Dinaphtylschwefelharnstoff dch. Phosphorsäure *ders. 2017b*; Uebf. in Phenäthyl- β -naphtylthiocarbamid dch. Phenäthylamin *ders. 2022b*; Uebf. in Phen-*i*-butyl- β -naphtylthiocarbamid dch. Phen-*i*-butylamin *ders. 2026b*.
- Natrium, Ausdehnungscoefficient im festen und flüssigen Zustande *E. B. Hagen R. 1668a*.
- Natriumbicarbonat, vollständige Bild. a. Kochsalz bei Ammoniak-sodaprocess *H. Schlichtermann P. 813a*; Darst. *H. Gaskell und F. Hurter P. 1514a*; aus calcinirter Soda *dies. P. 2777b*.
- Natriumcarbonat, Verarbeitung der Sodarückstände auf Natriumsulfid *W. Weldon R. 223a*; Darst. v. Schwefelnatrium aus Sodarückständen *W. Helbig P. 95a*; *Verein Chemischer Fabriken P. 447a*; Zers. d. Cyanverbindungen in Rohsodalauge mit Dampf *J. Mactear P. 580a*; Vorh. geg. Chlor *W. Dunstan u. F. Ransom R. 779a*; Uebf. in Aetznatron dch. Eisenoxyd *Löwig P. 813a*; Ammoniak-sodaprocess, Einw. d. Kohlensäure *T. Schlasing P. 1244a*; Gew. v. Schwefel aus Rückständen *C. Opl P. 1889b*; Darst. von Ammoniak-soda *C. Wigg P. 1890b*; Befreiung der »kaustischen Salze« von Eisen-

- verbindungen *E. W. Parnell* P. 2941b; Zersetzung des Natriumbicarbonat bei Ammoniaksodaprocess *E. Solway* P. 2323b; Darst. aus Natriumchlorid *La Société anonyme Lorraine industrielle* P. 2535b.
- Natriumchlorid, Uebf. in Natriumbicarbonat (vollständig) bei Ammoniaksodaprocess *H. Schüchtermann* P. 813a; in Natriumhydroxyd und Chlor dch. Elektrizität *J. B. Spence* u. *A. Watt* P. 979a; Ursache der Blaufärbung d. Steinsalzes *B. Wittjen* und *H. Precht* 1454a; Elektrolyse *L. Naudin* und *A. Bidet* R. 2278b; Verdampfung von Salzsoole durch Sonnenstrahlen-Spiegelung *C. Buttenstedt* P. 2777b.
- Natriumhydroxyd, Darst. aus Natriumcarbonat durch Eisenoxyd *Löwig* P. 813a; aus Natriumchlorid dch. Elektrizität *J. B. Spence* und *A. Watt* P. 979a; Wiedergew. bei Fabr. von Holzzellstoff *J. Störmer* P. 1400a; Darst. aus Soda u. Kalk *H. Herberts* P. 2324b.
- Natriummalonsäureester, Einw. auf Benzoylchlorid, Acetophenonbromid, *o*-Nitrobenzoylchlorid *C. A. Bischoff* 1044a.
- Natriumoxyd, Entst. aus Natrium dch. Sauerstoff, Eig., Hydratationswärme *N. Beketow* R. 1854b.
- Natriumsulfat, Darst. von eisenfreiem — *B. Schmalz* u. *C. A. Löwig* P. 2324b; Löslichkeit in Wasser bei hohen Temperaturen *W. A. Tilden* u. *W. A. Shenstone* R. 2486b.
- Natriumsulfid, Darst. aus Sodarückständen *W. Helbig* P. 95a; aus Sodarückständen dch. Wasser bei 5 Atmosphären *W. Weldon* R. 223a; Oxydation bei Fabr. kaust. Soda *G. Lunge* R. 2914b.
- Nekrolog auf *K. L. Reimer* *A. W. Hofmann* 99a; auf *W. Heintz* *J. Wislicenus* 3121b.
- Nerium, Oleander-Bestandtheile *O. Schmiedeberg* R. 254a.
- Nerven, Leitungsvermögen *E. Mulder* R. 1884b.
- Neurin, Salze *F. Hundeshagen* R. 2672b.
- Nickel, Reinigung von Eisen *P. C. Gilchrist* u. *S. G. Thomas* P. 264a; Trennung v. Zink u. Kobalt *O. C. Carter* R. 2319b; Äquivalentbest. dch. das Sulfat *H. Baubiyny* R. 3055b.
- Nicotiana longiflora, Einfluss von Lösung von Thioharnstoff resp. Ammoniumsulfocyanid auf das Wachstum *J. E. Reynolds* R. 244a.
- Nicotidin, Entsteh. aus Dipyridyl, Eig., Salze *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann* R. 2522b.
- Nicotin, quant. Best. im Taback *R. Kissling* R. 1113a.
- i*-Nicotin, Entst. aus Dipyridyl dch. Reduktion, Eig., Salze, Jodmethylat *H. Weidel* u. *M. Russo* R. 424a.
- i*-Nicotinsäure, Entst. aus *p*-Dipyridyl dch. Kaliumpermanganat, Eig., Ident. dies. R. 424a.
- Niobate v. Erden, Analyse mit Fluorwasserstoffsäure *L. Smith* R. 1886b.
- m*-Nitracetanilid, Uebf. in Azo- und Azoxyacetanilid *W. G. Mixer* R. 1497a.
- p*-Nitracetanilid, Uebf. in *p*-Azoxyacetanilid ders. R. 1497a.; in Azonilin ders. R. 2927b.
- p*-Nitracetnaphthalid, Bromderiv. *R. Meldola* R. 421a.
- o*-Nitracetophenon, Uebf. in Indigoblau *Badische Anilin- u. Soda-fabrik* P. 2540b.
- o*-Nitranelin, Uebf. in Benzolsulfonitranelid dch. Benzolsulfochlorid *E. Lellmann* 594a; in *o*-Nitrochinolin *W. La Coste* 673a.
- m*-Nitranelin, Bromhydrat *W. Stüdel* 28a; Uebf. in Benzolsulfonitranelid dch. Benzolsulfochlorid *E. Lellmann* 595a; in Phenanthrolin *W. La Coste* 674a.

- p*-Nitranilin, Uebf. in Benzolsulfo-*p*-nitranilid dch. Benzolsulfochlorid *E. Lellmann* 595*b*; in *p*-Nitrochinolin *W. La Coste* 669*a*; Acetylierung dch. Acetamid *W. Kelbe* 1199*a*.
- Nitranilsäure, Entst. aus Diacetylhydrochinon, Uebf. in Nitroamidotetroxybenzol *R. Nietski* 2092*b*.
- Nitrate, Umw. in Nitrite dch. eine Anaerobin *U. Gayon* *R.* 221*a*.
- Nitrile, Bild. aus organischen Säuren u. Aminen *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1804*b*.
- Nitro-*p*-acetamidozimmtsäure, Entsteh., Eig., Anal., Verseifung *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2042*b*.
- Nitroäthan, Uebf. in Nitrosoacetylhydroxamsäure dch. Natriumamalgam *J. Kisset* *R.* 960*a*.
- Nitroäthylanilin, Entst. aus Äthylacetanilid, Acetylderiv., Eig. *A. Weller* 31*a*.
- Nitro-*p*-äthylbenzoësäure, Entst. aus *p*-Äthylbenzoësäure, Eig., Salze *H. Aschenbrandt* *R.* 417*a*.
- Nitroamidotetroxybenzol, Entst. aus Nitranilsäure *R. Nietski* 2094*b*.
- m*-Nitro-*p*-amidozimmtsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *m-p*-Dianidozimmtsäure *S. Gabriel* und *M. Herzberg* 2042*b*.
- Nitroanthrachinon-*a*-disulfosäure, Entst. aus Anthrachinon-disulfosäure, Eig. *A. Claus* und *E. Schneider* 907*a*.
- a*-Nitroanthrachinonsulfosäure, Einw. von Schwefelsäure *C. Liebermann* 55*a*; Einw. von Schwefelsäure *A. Claus* u. *H. Engelsing* 902*a*.
- a*-Nitroazobenzolsulfosäure, Entst. a. Azobenzolsulfosäure, Salze, Uebf. in Amidoazobenzolsulfosäure *J. V. Janovsky* *R.* 1499*a*.
- Nitrobarbitursäure, Entst. aus Thiodialursäure *W. Trziński* 1061*a*.
- Nitrobenzaldehyd, Verh. gegen Chinin *G. Mazzara* *R.* 2685*b*.
- o*-Nitrobenzaldehyd, Ueberf. in Triamidotriphenylmethan dch. Anilin *E. Renouf* 1804*a*; Condens. m. Chinaldin *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2009*b*; Uebf. in *o*-Nitrobenzylalkohol *S. Gabriel* u. *O. Borgmann* 2065*b*; in *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd *A. Baeyer* u. *V. Drewsen* 2205*b*.
- m*-Nitrobenzaldehyd, Condens. m. Chinaldin *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2009*b*; Uebf. in *m*-Nitrobenzylalkohol *S. Gabriel* u. *O. Borgmann* 2064*b*.
- p*-Nitrobenzaldehyd, Einw. auf Anilin *E. Renouf* 1301*a*; Uebf. in *p*-Nitro- β -phenylmilchsäuremethylketon durch Aceton *A. Baeyer* u. *P. Becker* 1968*b*; Condens. m. Chinaldin *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 2009*b*; Uebf. in Nitrobenzalmalonsäure *C. Stuart* *R.* 2676*b*; Darst. aus *p*-Nitrozimmtsäure; Uebf. in *p*-Nitrobenzylalkohol *A. Basler* 2714*b*.
- m*-Nitrobenzaldoxim, Entst. aus Nitrobenzaldehyd durch Hydroxylamin; Zers. in seine Componenten dch. Salzsäure, Natriumsalz, *m*-Nitrobenzonitril *S. Gabriel* 520*a*; Uebf. in *m*-Amidobenzaldoxim *S. Gabriel* 1998*b*.
- p*-Nitrobenzaldoxim, Eig., Uebf. in *p*-Amidobenzaldoxim, *p*-Amidobenzaldehyd *S. Gabriel* u. *M. Herzberg* 2000*b*.
- p*-Nitrobenzalmalonsäure, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd *C. Stuart* *R.* 2676*b*.
- m*-Nitrobenzanilid, Ueberf. in *m*-Azoxybenzanilid *W. G. Mixer* *R.* 1497*a*.
- m*-Nitrobenzoësäure, Ueberf. in *m*-Amidobenzamid *H. Schiff* *R.* 1232*a*.
- Nitrobenzol, Uebf. in Anilin dch. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff *M. Arnu* *R.* 418*a*.
- p*-Nitrobenzolazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Azobenzol-*p*-sulfosäure, Eig., Anal., Salze, Uebf.

- in Amidobenzolazobenzol-*p*-sulfosäure
J. V. Janovsky 1486a.
- m*-Nitrobenzonitril, Entst. aus
m-Nitrobenzaloxim, Eig., Anal.
S. Gabriel 522a.
- p*-Nitrobenzophenon, Entst. aus
p-Nitrodiphenylmethan, Eig., Anal.,
A. Basler 2717b.
- o*-Nitrobenzoylchlorid, Uebf. in
o-Nitrobenzoylmalonsäureester *C. A.*
Bischoff 1045a.
- o*-Nitrobenzoylmalonsäureester,
Entst. aus *o*-Nitrobenzoylchlorid dch.
Natriummalonsäureester *ders.* 1045a.
- m*-Nitrobenzylalkohol, Entst. aus
m-Nitrobenzaldehyd, Eig., Uebf. in
m-Nitrophenylessigsäure *S. Gabriel*
u. *O. Borgmann* 2064b.
- p*-Nitrobenzylalkohol, Darst.,
Uebf. in *p*-Nitrodiphenylmethan, Di-
nitrodibenzylbenzol *A. Basler* 2717b.
- o*-Nitrobenzylchlorid, Entst. aus
Benzylchlorid *M. Abelli R.* 1232a.
- m*-Nitrobenzylchlorid, Entst. aus
Benzylchlorid *ders. R.* 1232a; Entst.
aus *m*-Nitrobenzylalkohol, Eig., Anal.
S. Gabriel u. *O. Borgmann* 2064b.
- Nitrobenzylcyanid, Uebf. in Nitro-
phenyldiazobenzolessigsäurenitril *W.*
H. Perkin 340a.
- o*-Nitrobenzylcyanid, Entst. *ders.*
341a.
- o*-Nitrobenzylidenaceton, Uebf.
in Methylchinolin *Farbwerke vorm.*
Meister, Lucius u. Brüning P. 982a;
Entst. aus Benzylidenaceton, Uebf.
in Methylchinolin *V. Drewsen* 1954b.
- p*-Nitrobenzylidenaceton, Entst.
aus *p*-Nitro- β -phenylmilchsäureme-
thylketon *A. Baeyer* u. *P. Becker*
1969b.
- p*-Nitrobenzylidenchlorid, Uebf.
in Nitroleukobasen des Triphenyl-
methans dch. Anilin, Toluidin u. s. w.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u.
Brüning P. 2539b.
- p*-Nitrobenzylsulfosäure, 2 iso-
mere, Entst. aus Benzylsulfosäure,
Sulfochlorid, Uebf. in Amidobenzyl-
sulfosäure *G. Mohr R.* 2925b.
- o*-Nitrochinolin, Entst. aus *o*-Ni-
tranilin dch. Nitrobenzol, Glycerin
und Schwefelsäure, Eig., Anal., Pla-
tinsalz *W. La Coste* 673a.
- p*-Nitrochinolin, Entst. aus *p*-Nitra-
nilin od. Nitracetanilid dch. Nitro-
benzol, Glycerin u. Schwefelsäure,
Eig., Anal., Salze, Jodmethylat,
Uebf. in Amidochinolin *ders.* 670a.
- o*-Nitrocinnamylacetessigäther,
Entst. aus *o*-Nitrozimmtsäurechlorid
dch. Nitracetessigäther, Eig., Anal.,
Uebf. in Nitrocinnamylaceton, Nitro-
cinnamylmethylketon *E. Fischer* u.
H. Kusel 34a; in Acetonylechinolin,
Chinaldin *dies.* 163a.
- o*-Nitrocinnamylaceton, Entst. aus
o-Nitrocinnamylacetessigäther, Eig.,
Anal., Uebf. in *o*-Nitrocinnamylme-
thylketon *dies.* 36a; in Acetonyl-
aceton, Chinaldin *dies.* 163a.
- o*-Nitrocinnamylmethylketon,
Entst. aus *o*-Nitrocinnamylacetessig-
äther Eig., Anal. *ders.* 36a.
- p*-Nitrocinnamylmethylketon,
s. a. *p*-Nitrobenzylidenaceton.
- Nitrocuminsäure, Uebf. in Acet-
amidocuminsäure *O. Widmann* 2579b.
- o*-Nitrocuminsäure, Uebf. in Skatol
M. Fileti R. 2680b. 2927b.
- Nitro-*i*-cymidin, Entst. a. *m-i*-Cy-
midin *W. Kelbe* u. *C. Warth R.* 2924b.
- Nitro-*i*-cymol, Eig., Uebf. in isom.-
Nitrotoluylsäure, *m-i*-Cymidin *dies.*
R. 2923b.
- Nitrodehydropiperylmethylure-
than, Entst. aus Piperylurethan dch.
Harnstoff und Salpetersäure, Eig.,
Anal., Uebf. in Dehydroperidin,
Bromhydroxylderiv. *C. Schotten* 644a
u. 647a.
- Nitrodiäthylanilin, Entst. aus Di-
äthylanilinazylin, Kryst. *E. Lipp-*
mann u. *F. Fleissner* 1422a.
- p*-Nitrodicinnamylmethylketon,
Entst. aus *p*-Nitro- β -phenylmilch-

- säureketon, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *P. Becker* 1970b.
- Nitrodimethylamin, Entst., Eig. *A. P. N. Franchimont* R. 2675b.
- Nitrodimethylanilin, Entst. aus Dimethylanilinazylin *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 1421a.
- α -Nitrodimethylphenyllessigsäure, Entst., Eig., Anal., Salze, Uebf. in Carbohesyl *P. Wispeck* 1579a.
- p*-Nitrodiphensäure, Entst. aus Nitrophenanthrenchinon, Eig., Uebf. in Amidodiphensäure *J. Strasburger* 2347b.
- p*-Nitrodiphenylmethan, Darst. aus *p*-Nitrobenzylalkohol dch. Benzol u. Schwefelsäure, Eig., Uebf. in *p*-Nitrobenzophenon, *p*-Amidodiphenylmethan, Dinitrodiphenylmethan *A. Basler* 2717b.
- m*-Nitrodiphenylthiocarbamid, Uebf. in *m*-Nitrophenylthiurethan, *m*-Nitrotriphenylguanidin durch Jod u. Alkohol *S. M. Losanitsch* 49a.
- Nitroglycerin, Uebf. in Glycerin *C. L. Blozam* R. 1227a.
- Nitro-*m*-kresol, Entst. aus Nitroso-*m*-kresol *G. Bertoni* R. 242a.
- Nitromethylanthrachinon, Entst. aus Methylanthrachinon, Eig., Anal., Uebf. in Amidomethylanthrachinon *R. Römer* u. *W. Link* 690a.
- o*-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd, Entst. aus Toluylaldehyd, Eig., *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* P. 817a.
- Nitronaphtalin- α -disulfochlorid, Entst. aus Naphtyl- α -disulfochlorid, Eig. *J. E. Alén* R. 570a.
- Nitronaphtalin- β -disulfochlorid, Entst. aus Naphtyl- β -disulfochlorid, Eig. *Amid ders.* R. 570a.
- Nitro- α -naphtoösaure, 2 isomere Entst. aus Nitro- α -naphtonitril, Eig., Anal., Salze, Methyl-, Aethyl-, *i*-Propyläther *F. Graeff* 2250b.
- Nitro- β -naphtoösaure, Entst. aus Nitronaphtonitril, Eig., Anal., Salze, Methyl-, Aethyl-, Propyläther *F. Graeff* 2252b.
- o*-Nitro- β -naphtol, Uebf. in Benzoyl- α -amido- β -naphtol *W. Büttcher* 1935b.
- α -Nitro- β -naphtolacetat, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Acetyl- α -amido- β -naphtol *ders.* 1938b.
- o*-Nitro- β -naphtolbenzoat, Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Benzoyl- α -amido- β -naphtol, Benzoyl- α -amido- β -naphtol *ders.* 1935b.
- Nitro- α -naphtonitril, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Nitronaphtoösaure *F. Graeff* 2247b.
- Nitro- β -naphtonitril, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Nitronaphtoösaure *ders.* 2247b.
- Nitro nitroso tetrahydro chinolin, Entst. aus Tetrahydrochinolin, Eig., Anal. *L. Hoffmann* und *W. Königs* 730a.
- Nitrooxycampher, Entst. aus Oxycampher, Eig., Salze, Uebf. in Amidooxycampher *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* R. 2525b.
- Nitrooxychinolin, Entst. aus Cinchonin, Eig., Uebf. in Pyridin, β -Lutidin, Chinolin *H. Weidel* und *K. Hazura* R. 84a.
- Nitrooxypropylbenzoösaure, Salze, Acetylderiv., Uebf. in Amidooxypropylbenzoösaure *O. Widmann* 2567b.
- p*-Nitrophenanthrenchinon, Constit., Uebf. in *p*-Nitrodiphensäure *J. Strasburger* 2346b.
- Nitrophenanthronchinon, Entst. aus Chlorphenanthron, Eig. *B. Lachowicz* R. 2518b.
- Nitrophenetol, Entst. *H. Kolbe* R. 2514b.
- o*-Nitrophenol, Uebf. in *o*-Nitrophenyläther durch Chloroform *A. Weddige* R. 400a; Uebf. in Aethylenäther dch. Aethylenbromid *E. Wagner*

- R.* 1099*a*; Entst. aus Phenolnatrium dch. Untersalpetersäure *C. Schall* 1901*b*; Uebf. in Oxychinaldin dch. *o*-Amidophenol, Milchsäure und Schwefelsäure *O. Wallach* und *M. Wüsten* 2010*b*.
- p*-Nitrophenol, Uebf. in *p*-Nitrophenyläther durch Chloroform *A. Weddige R.* 400*a*; Entst. aus Phenolnatrium dch. Untersalpetersäure *C. Schall* 1902*b*.
- o*-Nitrophenolacetat, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Reduktion *W. Böttcher* 1934*b*.
- o*-Nitrophenol-*p*-azobenzolsulfosäure, Entst., Eig. *R. Meyer* u. *H. Kreis* 1331*a*.
- p*-Nitrophenol-*p*-azobenzolsulfosäure, Entst., Eig. *dis.* 1331*a*.
- o*-Nitrophenolbenzoat, Entst. aus *o*-Nitrophenol dch. Benzoesäure u. Phosphoroxchlorid, Uebf. in *o*-Benzamidophenol *W. Böttcher* 630*a*.
- o*-Nitrophenyläther, Entst. aus *o*-Nitrophenolkalium durch Chloroform, Eig. *A. Weddige R.* 400*a*.
- p*-Nitrophenyläther, Entst., Eig. *ders.* *R.* 400*a*.
- m*-Nitrophenyläthylurethan, Entst. aus *m*-Nitrophenylsenföhl, Eig. Anal. *H. Steudemann* 550*a*.
- o*-Nitrophenyl- β -alanin, Entst. aus *o*-Nitrophenylmilchsäurelacton Eig., Anal., Acetylverb. Lactam *A. Einhorn* 2645*b*.
- p*-Nitrophenylalanin, Entst. aus Phenylalanin, Eig., Salze, Uebf. in Amidophenylalanin *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp R.* 2679*b*.
- o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Entst. aus *o*-Nitrozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrophenylmilchsäurelacton, *o*-Nitrostyrol, *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure *A. Einhorn* 2208*b*.
- p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Entst. aus *p*-Nitrozimmtsäureester, Eig., Anal., Äthyläther, Uebf. in *p*-Nitrophenylmilchsäurelacton *A. Basler* 3002*b*.
- Nitrophenyldiazobenzolessigsäurenitril, Entst. aus Nitrobenzyleyanid, Eig. *W. H. Perkin* 340*a*.
- m*-Nitrophenylelessigsäure, Entst. aus *m*-Nitrobenzylalkohol, Eig., Anal., Uebf. in Amidophenylelessigsäure *S. Gabriel* und *O. Borgmann* 2064*b*.
- m*-Nitrophenylglyoxylamid, Uebf. in *m*-Azophenylglyoxylsäure *C. Thompson* 1308*a*.
- m*-Nitrophenylmethylurethan, Entst. aus *m*-Nitrophenylsenföhl, Eig., Anal. *H. Steudemann* 551*a*.
- o*-Nitro- β -phenylmilchsäure, Entst. aus *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd, Eig., Anal., Uebf. in Indoin, *A. Bayer* und *V. Dreusen* 2206*b*; Entst. aus *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Salze *A. Einhorn* 2214*b*.
- p*-Nitrophenylmilchsäure, Nitrat, Entst., Eig., Uebf. in Oxyhydrocarbostyrol, Amidophenylmilchsäure *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp R.* 2680*b*.
- p*-Nitrophenyl- β -milchsäure, Entst. aus *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Eig., Anal. *A. Basler* 3006*b*.
- o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd, Verb. m. Aldehyd, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Aldehyd, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitro- β -phenylmilchsäure, *o*-Nitrozimtaldehyd *A. Baeyer* u. *V. Dreusen* 2205*b*.
- o*-Nitrophenylmilchsäure- β -lacton, Entst. aus *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrostyrol, Hydrocarbostyrol dch. Reduktion *A. Einhorn* 2209*b*.
- o*-Nitrophenyl- β -milchsäurelacton, Uebf. in *o*-Nitrophenyl- β -alanin *A. Einhorn* 2645*b*.
- p*-Nitrophenylmilchsäurelacton Entst. aus *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure od. aus Nitrophenyl-

- milchsäure, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Nitrostyrol *A. Basler* 3004 *b*.
- p*-Nitro- β -phenylmilchsäuremethylketon, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd durch Aceton, Eig., Anal. Uebf. in *p*-Nitrobenzylidenacetone, *p*-Nitrocinnamylmethylketon *A. Baeyer* u. *P. Becker* 1969 *b*.
- o*-Nitrophenyl-*i*-nitrosoessigäther, Entst. aus Nitrophenylglyoxylsäureäther durch Hydroxylamin *S. Gabriel* 519 *a*.
- o*-Nitrophenyloxyacrylsäure, Uebf. in Anthroxanaldehyd *A. Schillinger* u. *S. Wleügel* 2222 *b*.
- m*-Nitrophenyl-*p*-oxyphenylthioharnstoff, Entst., Eig. *H. Steudemann* 2335 *b*.
- o*-Nitrophenylpropionsäure, physiologisches Verhalten *G. Hoppe-Seyler* R. 577 *a*.
- m*-Nitrophenylsenfö, Entst. aus *m*-Nitrothiocarbamilid durch Essigsäureanhydrid, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitrophenylthioharnstoff, Nitrophenylthioharnstoff, Nitrophenyläthylurethan, *m*-Nitrophenylmethylurethan *H. Steudemann* 549 *a*; Eig., Uebf. in Dinitrodiphenylthioharnstoff dch. Wasser, Nitrophenyl-*p*-tolylthioharnstoff, Nitrophenyl-*p*-tolylthioharnstoff, Nitrophenyl-*p*-oxyphenylthioharnstoff u. s. w. *ders.* 2335 *b*.
- m*-Nitrophenylthioharnstoff, Entst. aus *m*-Nitrophenylsenfö, Eig., Anal. *ders.* 550 *a*.
- m*-Nitrophenylthiurethan, Entsteh. aus Mono- u. Dinitrodiphenylthiocarbamid, Eig., Anal. *S. M. Losanitsch* 49 *a*.
- m*-Nitrophenyl-*p*-tolylthioharnstoff, Entst., Eig., Anal. *H. Steudemann* 2335 *b*.
- Nitropropan, Uebf. in Pseudonitrol *J. Kissel* R. 960 *a*.
- Nitropropenylbenzoësäure, Salze Uebf. in Amidopropenylbenzoësäure *O. Widmann* 2569 *b*.
- Nitro-(*norm.*)-propylbenzoësäure, Entst., Eig., Salze *H. Körner* R. 418 *a*.
- Nitrososorcin, Entst. aus Nitrobenzoesorcin *C. Schiaparelli* und *M. Abelli* 872 *a*; Uebf. in Nitrososorcin-sulfosäure, Dinitrososorcin *K. Hazura* R. 2516 *b*.
- Nitrososorcin-sulfosäure, Entsteh. aus Nitrososorcin, Eig., Salze, Uebf. in Amidosorcin-sulfosäure *derselbe* R. 2516 *b*.
- Nitrosoacethydroxamsäure, Entsteh. aus Nitroäthan dch. Natriumamalgam *J. Kissel* R. 960 *a*.
- i*-Nitrosoacetone, Methyl- u. Äthyläther, Entst., Eig., Benzyläther (Siedepunkt) *M. Ceresole* 833 *a*, 835 *a*.
- α -Nitrosoäthoxyhydrochinolin, Entst. aus Äthoxyhydrochinolin, Eig., Anal. *O. Fischer* 718 *a*.
- i*-Nitrosoäthylacetone, Uebf. in Methylpropylacetoximsäure dch. Hydroxylamin *C. Schramm* 180 *a*.
- Nitrosoäthylamidohydrozimsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Äthylhydrazinhydrozimsäure *E. Fischer* u. *H. Küsel* 1450 *a*.
- i*-Nitrosobenzylacetone, Benzyläther, Entst., Eig. *M. Ceresole* 834 *a*.
- Nitrosoäthyl-*o*-amidozimsäure, Entst. aus *o*-Amidozimsäure, Eig., Uebf. in Äthylchinoxalcarbonsäure *E. Fischer* u. *H. Küsel* 653 *a*.
- Nitrosobenzoylessigäther, Entst. aus Benzoylessigäther, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2133 *b*.
- i*-Nitrosobenzylacetone, Uebf. in Methylbenzylacetoximsäure dch. Hydroxylamin *C. Schramm* 180 *a*.
- i*-Nitrosobuttersäure, Entst. aus Acetessigäther, Eig., Anal., Äthyläther, Silbersalz *B. Westenberger* 2996 *b*.
- Nitrosodiäthylanilin, Ueberf. in Diäthyl-*p*-phenylendiamin *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 1425 *a*.

- i*-Nitrosodiäthylelessigsäureäther, Entst. aus Aethylacetessigäther, Eig., Anal. *B. Westenberger* 2997*b*.
- Nitrosodimethylanilin, Uebf. in blauen Farbstoff *J. Espenschied* P. 2589*b*; in schwefelhaltige Basen *Aktienges. f. Anilinfabr.* P. 3080*b*.
- Nitrosoessigäther, s. a. *M. Pröpper* 67*a*.
- Nitrosoindoxyl, cfr. *A. Baeyer* 769*a*.
- i*-Nitroso-*ps*-indoxyl, Entst. aus Aethylindoxylsäure, s. a. Nitrosoindoxyl *ders.* 2191*b*.
- Nitroso-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol dch. Nitrosylsulfat, Uebf. in Nitro-*m*-Kresol *G. Bertoni* R. 242*a*.
- Nitrosomalonsäure, Const. *V. Meyer* und *A. Müller* 608*a*; *Ad. Müller* 1621*a*.
- i*-Nitrosomalonsäure, Entst. aus Mesoxalsäure u. Hydroxylamin *V. Meyer* u. *A. Müller* 608*a*.
- i*-Nitrosomethylacetone, Uebf. in Hydroxylamin, Essigsäure, Aethylmethylacetoximsäure dch. conc. Salzsäure *C. Schramm* 177*a*; Entst., Eig. *M. Ceresole* 834*a*.
- i*-Nitrosomethyläthylelessigsäureäther, Entst. aus Methylacetessigäther, Eig., Anal. *B. Westenberger* 2997*b*.
- i*-Nitrosomethylnitrobenzol, s. a. Nitrobenzaldoxim.
- α -Nitroso- β -naphtholbenzyläther, Entst. aus α -Nitroso- β -naphthol *W. Böttcher* 634*a*.
- Nitroso- α -naphtholdisulfosäure, Darst. aus α -Naphthol *C. A. Seltzer* P. 265*a*.
- Nitrosooxindol, cfr. *A. Baeyer* 769*a*.
- i*-Nitrosooxindol, Entst. aus Isatin *S. Gabriel* 518*a*.
- Nitroso- γ -oxycarbostryl, Entst. aus γ -Oxycarbostryl dch. Natriumnitrit, Eig., Anal., Uebf. in Acetyldioxyhydrochinolin, β - γ -Dioxycarbostryl *A. Baeyer* und *B. Homolka* 2216*b*.
- β -Nitrosooxyhydrochinolin, Entst. aus β -Oxyhydrochinolin, Eig., Anal. *C. Riemerschmid* 723*a*.
- Nitrosophenol, Entst. dch. Metallnitrite *H. Kühler* P. 3080*b*.
- i*-Nitrosophenyläthylalkohol, Entst. aus Benzoylcarbinol, Eig., Anal. *V. Meyer* u. *E. Nügel* 1623*a*.
- i*-Nitrosophenylelessigsäure, Entst. aus Phenylglyoxylsäure, Eig., Anal., Uebf. in Phenylamidoessigsäure *Ad. Müller* 1619*a*; Methyläther *A. Müller* 2987*b*.
- i*-Nitrosopropylacetone, Uebf. in Methylpropylglyoxim dch. Hydroxylamin *C. Schramm* 2185*b*.
- i*-Nitroso-*i*-propylketone, Entst. aus *i*-Propylacetessigester, Eig., Anal. *B. Westenberger* 2991*b*.
- Nitrosoresorcin, Entst. aus Natriumresorcin dch. Amylnitrit, Eig., Uebf. in Amidoresorcin, Bromnitrosoresorcin, Diazoresorufin *A. Fèvre* R. 1101*a*.
- i*-Nitrosotriäthylelessigsäureäther, Entst. aus Diäthylacetessigäther, Eig., Anal. *B. Westenberger* 2997*b*.
- α -*i*-Nitrosovaleriansäure, Entst. aus Propylacetessigäther dch. Natriumnitrit, Eig., Anal., Salze *A. Fürth* 2180*b*.
- γ -*i*-Nitrosovaleriansäure, Entst. aus Lävulinsäure durch Hydroxylamin, Eig., Anal., Salze, Aether, Reduktion *Ad. Müller* 1617*a*.
- Nitrosoverbindungen, Bildungsgesetz *V. Meyer* u. *A. Müller* 610*a*.
- i*-Nitrosoverbindungen, Const. *V. Meyer* 167*a*.
- o*-Nitrostyrol, Entst. aus *o*-Nitrophenylmilchsäurelacton, *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure, Eig., Anal., Dibromadditionsprodukt *A. Einhorn* 2212*b*.
- p*-Nitrostyrol, Entst. aus *p*-Nitrophenylmilchsäurelacton, Eig., Anal., Dibromid *A. Basler* 3005*b*.

- p*-Nitrostyrol-disulfocyanid, Entsteh., Fig. A. Nagel R. 1237a.
- m*-Nitrothiodicarbanilid, Uebf. in *m*-Nitrophenylsenföhl dch. Essigsäureanhydrid H. Steudemann 549a.
- o*-Nitro-*p*-toluidin, Uebf. in Nitrotolylphenylthioharnstoff, Nitrotolylsenföhl ders. 2336b.
- o*-Nitrotoluol, Oxydation dch. Ferricyankalium in alkalischer Lösung W. A. Noyes 53a.
- p*-Nitrotoluol, Uebf. in Tolylenazoxytoluol dch. Natriummethylat H. Klinger 941a; Oxydation durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung W. A. Noyes 53a.
- Nitrotoluoldisulfosäure, Entst. aus *p*-Bromtoluoldisulfosäure, Kaliumsalz, Uebf. in Amidotoluoldisulfosäure O. Kornatzki R. 2922b.
- Nitrotoluylsäure, isomer, Entst. aus Nitro-*i*-cymol, Fig. W. Kelbe u. C. Warth R. 2923b.
- α -Nitro-*o*-toluylsäure, Entst. aus *o*-Toluylsäure, Fig., Salze, Uebf. in Amidosäure O. Jacobsen u. F. Wierss 1958b.
- β -Nitro-*o*-toluylsäure, Entst. aus *o*-Toluylsäure, Fig., Salze, Uebf. in Amidosäure dies. 1958b.
- o*-Nitro-*p*-tolyläthylsulfurethan, Entst., Fig., Anal. H. Steudemann 2337b.
- o*-Nitro-*p*-tolyl-*m*-nitrophenylthioharnstoff, Entst., Fig., Anal. ders. 2335b.
- o*-Nitro-*p*-tolylphenylthioharnstoff, Entst. aus *o*-Nitro-*p*-toluidin dch. Phenylsenföhl, Fig., Anal., Uebf. in Nitrotolylsenföhl ders. 2337b.
- o*-Nitro-*p*-tolylsenföhl, Entst. aus Nitrotolylphenylthioharnstoff, Fig., Anal., Uebf. in Nitrotolyläthylsulfurethan, Nitrotolylthioharnstoff u. s. w. ders. 2336b.
- o*-Nitro-*p*-tolylthioharnstoff, Entst., Fig., Anal. ders. 2337b.
- m*-Nitrotriphenylguanidin, Entsteh. aus *m*-Nitrodiphenylthiocarbamid, Fig., Anal. S. M. Losanitsch 50a.
- i*-Nitrovaleriansäure, isom., Entst. aus Lävulinsäure dch. Hydroxylamin V. Meyer 822a.
- Nitroxylol, Entst. aus Nitroxylidin dch. Diazoverb., Fig., Anal., Ueberf. in Amidoxylol F. Pfaff 616a; Methyläther, Uebf. in Amidoxylol, Dioxxylyl (Xylorcin) ders. 1137a.
- Nitroxylidin, Uebf. in Nitroxylol ders. 616a.
- o*-Nitrozimtaldehyd, Entst. aus *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd, Fig., Anal., A. Baeyer u. V. Dreusen 2207b.
- o*-Nitrozimmtsäure, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzylidenaceton dch. unterchlorigsaure Salze Farbwerte, vorn. M. L. u. Br. P. 449a; Ueberf. in *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure A. Einhorn 2208b.
- p*-Nitrozimmtsäure, Ueberf. in *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure A. Basler 3002b.
- Nomenklatur der Acetophenonderivate W. Stüdel 25a.
- Nonylsäure verschiedenen Ursprungs, Identität E. Schmidt 2590b.
- Novasäure, Entst. aus Chinovasäure dch. Schwefelsäure, Fig., Anal. C. Liebermann u. F. Giesel 938a.
- Nuclein, Quelle des Hypoxanthins E. Salkowski R. 577a.
- Nuphar luteum, quant. Anal. d. Rhizomen und Samen W. Grüning R. 969b.
- Nymphaea alba, quant. Anal. der Wurzeln, Rhizomen u. Samen ders. R. 969a.

O.

Ockerfarben, Ersatz dch. Chromgelb mit Schwefelwasserstoff S. H. Cohn P. 3079b.

- Oele, trocknende, Verh. gegen Bloi
A. Livache R. 569 a; continuirliche
Dest. C. M. Pielsticker P. 1246 a;
Reinigung thierischer u. vegetabi-
lischer — zu Speisezwecken mit
Ulmenrinde S. H. Cochran P. 1400 a.
- Oelsäure, Uransalz W. Gibbons R. 964 a.
- Oenanthaldehyd, Uebf. in Oenan-
thylsäure, Hexylamin J. Frentzel 744 a.
- Oenanthaldoxim, Entst. aus Oenan-
thol, Eig., Anal., Aethyläther B.
Westenberger 2992 b.
- Oenanthol, Condensationsprodukte
W. H. Perkin (jun.) 210 a; Einw. auf
Phonylhydrazin H. Reisenegger 663 a;
Uebf. in Glyoxal-*i*-önanthylin B.
Radziszewski 748 a; Uebf. in β -Hep-
tylheptylaldehyd W. H. Perkin 1029 a;
polymeres, Entst. aus Oenanthol dch.
Kaliumcarbonat, Eig., Zus. ders.
1093 a.
- Oenantholanilin, Entst., Eig., Anal.
A. R. Leeds 287 a.
- Oenantholnaphtylamin, Entst.,
Eig., Anal. ders. 287 a.
- Oenanthoxylin, Entst., Eig.,
Anal. ders. 287 a.
- i*-Oenanthylsäure, Ident. m. *i*-Amyl-
essigsäure W. Pötsch R. 1369 a.
- Ofen zum Brennen von Strontianit,
Calcit, Dolomit, Magnesit Meiser
P. 2941 b.
- Oktadecylalkohol, Entst. aus Stea-
rinsäure, Eig., Anal., Acetyläther
F. Kraft 1724 b.
- Oktadecylen, Entst. aus Oktadecyl-
palmitat, Eig., Anal. ders. 3024 b.
- Oktadecylpalmitat, Entst. aus Ok-
tadecylalkohol dch. Palmitylchlorid,
Eig., Anal., Uebf. in Oktadecylen
ders. 3023 b.
- Oktan, Entst. aus Collidin dch. Jod-
wasserstoff A. W. Hofmann 591 a.
- Oktohydroacridin, Entst. aus Hy-
droacridin, Eig., Anal., Chlorhydrat
C. Graebe 2331 b.
- Oktolacton s. a. α -Aethyl- β -methyl-
valerolacton.
- Oktylbromid, Entst., Uebf. in Di-*i*-
oktyl A. Alechin R. 1224 a; sekundär,
Eig., Uebf. in Oktylen, Dioktyl B.
Lachowicz R. 2663 b.
- Oktylen, Entst. aus sek.-Oktylbromid
ders. R. 2663 b.
- Opiansäure, Uebf. in Triopianid R.
Wegscheider R. 1235 a.
- Opiansäuremethyläther, Uebf. in
i-Vanillin ders. R. 84 a.
- Orcin, Darst. aus *m*-Dinitrotoluol A.
Winther P. 96 a; Uebf. von Salicyl-
säure in Salicylorcinäther A. Michael
R. 2300 b.
- Organische Chemie, Bez. zu den
Lebenserscheinungen C. F. Cross u.
J. Bevan R. 388 a.
- Organismen, niedere, in malarischen
u. anderen Bodenarten Ceci R. 253 a;
Einfluss auf die Caries der Zähne
W. Miller R. 255 a.
- Organismus der Thiere, Verh. geg.
Oxychinolinderivate O. Fischer 719 a;
der Thiere, Einw. hydrirter Pyridin-
derivate L. Hoffmann u. W. Königs
739 a; von Wasserstoffhyperoxyd
Capranica u. Colasanti R. 1104 a;
Vertheilung von Giften im — des
Menschen in Vergiftungsfällen C.
Bischoff 1337 a; Verh. des Sarkosins
im thierischen — J. Schiffer R. 2314 b;
Bildung von Fett u. Fettsäuren bei
Thieren J. Munk R. 2528 b; Verh.
von Strychnin im Thierkörper P. C.
Plugge R. 2683 b; Schicksal d. Jodo-
forms und Chloroforms A. Zeller
R. 2931 b; Umwandlung der Nitrile
P. Giacosa R. 2934 b.
- Orthoameisensäure, Aether, Darst.
aus Formimidoäther A. Pinner 1644 a.
- Orthoklas, Zers. dch. Humusstoffe
J. Meschtschersky R. 2283 b.
- Osmose von Salzen im Zusammen-
hange mit der Const. der Lösung
J. E. Enklaar R. 384 a.
- Oxäthenyl-*i*-önanthylsäure,
Entstehung, Eig., Salze W. Pötsch
R. 1370 a.

- Oxäthylechinolinammoniumchlorür, physiologische Eig. *Bochefontaine R. 578 a.*
- Oxäthylenamido phenyläther, Entst. aus Oxäthylen-*o*-nitrophenyläther *E. Wagner R. 1100 a.*
- Oxaläthyläthylin, Entst. aus Glyoxal durch Aethylbromid, Eig. *B. Radziszewski 489 a.*
- Oxaläthylin, Wirkung auf den Thierkörper *H. Schulz und J. N. Mayer R. 255 a.*; Uebf. in Dibromoxaläthylin, Entst. aus *p*-Methylglyoxalin, *p*-Oxal-methylin *O. Wallach 537 a. 542 a.*
- Oxäthylxylochinolinchlorid, Entstehung, Eig. *A. Wurtz R. 1380 a.*
- Oxaläthylpropylin, Entst. aus Glyoxalpropylin deh. Bromäthyl, Eig. *B. Radziszewski 490 a.*
- Oxaline, Const. *F. R. Japp 284 a.*
- Oxalmethyläthylin, Entst. aus Glyoxaläthylin durch Methyljodid, Eig. *B. Radziszewski 488 a.*
- Oxalmethylpropylin, Entst. aus Glyoxalpropylin durch Jodmethyl, Eig. *ders. 490 a.*
- Oxalpropyläthylin, Entst. aus Glyoxaläthylin deh. norm. Propylbromid *ders. 489 a.*
- Oxalpropylin, Entst. aus *p*-Aethylglyoxalin *O. Wallach 543 a.*
- β -Oxalpropylpropylin, Entst. aus Glyoxalpropylin deh. norm. Propylbromid, Eig. *B. Radziszewski 491 a.*
- Oxalsäure, Vertheilung im Organismus des Menschen bei Vergiftung *C. Bischoff 1347 a.*; Uebf. in Aethyl-oxalsäure *R. Anschütz 2413 b.*; Zers. in wässriger Lösg. *G. Bizzio R. 2920 b.*
- Oxalsäureanhydrid, Anw. für Normallösungen *W. Hampe R. 809 a.*
- Oxamidin, Darst., Anal., Verh. *A. Pianer 1656 a.*
- Oxindol, Aethyläther *A. Baeyer u. W. Constock 1706 b.*
- Oxoktonol, Const. *V. Meyer u. E. Nägeli 1622 a.*
- Oxyanthrol, Anw. zu Azofarbstoffen *Aktienges. f. Anilinfabr. P. 449 a.*
- Oxyaurin, Entst. aus Salicylaldehyd durch Phenol, Anal. *W. Trzcinski 2841 b.*
- Oxyazobenzoldisulfosäure, Entsteh. aus Azoxybenzol, Eig., Salze *H. Wilsing R. 239 a.*
- Oxyazobenzolsulfosäure, Entst. aus Azoxybenzol, Eig., Salze, Chlorid, Amid *ders. R. 239 a.*
- Oxyazobenzol tetrasulfosäure, Entst. aus Azoxybenzol, Salze *ders. R. 239 a. 241 a.*
- Oxyazobenzoltrisulfosäure, Entsteh. aus Azoxybenzol, Eig., Salze, Chlorid, Amid, Uebf. in *p*-Amidophenoldisulfosäure *ders. R. 240 a.*
- o*-Oxybenzaldehyd, Uebf. in *o*-Oxybenzaldoxim *B. Lach 1784 b.*
- p*-Oxybenzaldehyd, Uebf. in *p*-Oxybenzaldoxim *ders. 1787 b.*; Uebf. in Melointrisulfosäure deh. β -Naphthol *W. Trzcinski 2836 b.*
- o*-Oxybenzaldoxim, Entst., Eig., Anal., Salze, Aether *B. Lach 1784 b.*
- p*-Oxybenzaldoxim, Entst., Eig., Anal. *ders. 1787 b.*
- p*-Oxybenzid, Uebf. in Phenyl-*p*-oxybenzoësäure, *p*-Oxybenzonitril, *m*-Chlorbenzoëtrichlorid *A. Klepl R. 2677 b.*
- Oxybenzoësäure, Uebf. in Phenol deh. Aetzbaryt. *ders. R. 795 a.*
- p*-Oxybenzoësäure, Uebf. in Allyl-*p*-oxybenzoësäure *S. Scichilone R. 796 a.*; Kalksalz, Uebf. in Diphenylenoxyd u. Carbonyldiphenyloxyd *G. Goldschmidt R. 967 a.*
- p*-Oxybenzonitril, Entstehung aus *p*-Oxybenzid *A. Klepl R. 2677 b.*
- p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoësäure, Entst. aus *p*-Oxybenzoësäure, Eig. *ders. R. 2677 b.*
- p*-Oxybenzylsulfosäure, Entst. aus Amidobenzylsulfosäure, Eig., Salze Aethyläther *G. Mohr R. 2926 b.*

- Oxybrombernsteinsäure, Entst. aus Dibrombernsteinsäure *E. Mulder* u. *H. J. Hamburger R. 401a.*
- Oxybromtoluchinon, Entst. aus Tribromtoluchinon, *Eig. G. Spica* u. *O. Magnanini R. 1879b.*
- β -Oxybutylaldehyd, Entst. aus Aethylaldehyd dch. Chlorzink, Uebf. in Crotonaldehyd *A. Michael* u. *A. Kopp R. 2501b.*
- α -Oxybutyrocyamin, *Eig., Salze E. Duvillier R. 1683a.*
- Oxycampher, Entst. aus β -Dibromcampher, *Eig., Salze, Uebf. in Nitrooxycampher J. Kachler* und *F. V. Spitzer R. 2525b.*
- δ -Oxycaproonsäure, Entstehung aus γ -Acetbuttersäure, Uebf. in δ -Caprolacton, *Salze L. Wolff R. 410a.*
- Oxycarbamidophenol, Entst. aus Oxyphenylharnstoff, *Schmp. F. A. Kalckhoff 1828b.*
- γ -Oxycarbostryl, Uebf. in Nitroso- γ -oxycarbostryl *A. Baeyer* u. *B. Homolka 2216b.*
- Oxycellulose, Entst. aus Cellulose dch. Salpetersäure *C. F. Cross* u. *F. J. Bevan R. 415a.*
- Oxychinaldin, Entst. aus *o*-Amidophenol dch. *o*-Nitrophenol, Milchsäure u. Schwefelsäure, *Schmp. O. Wallach* u. *M. Wüsten 2010b.*
- Oxychinolin, Uebf. in α -Oxyhydromethylchinolin, α -Oxyhydromethylchinolin, α -Methoxyhydromethylchinolin *O. Fischer P. 450a.*
- α -Oxychinolin, *Schmp. O. Fischer 712a; Uebf. in Aethoxychinolin ders. 717a, Darst. 720a.*
- β -Oxychinolin, Entst. aus β -Chinolinsulfosäure, *Eig., Anal., Schmp., Salze, Uebf. in β -Oxyhydrochinolin, Sulfo-, Amidochinolin, Oxyhydroäthylchinolin C. Riemerschmied 721a.*
- o*-Oxychinolin, Entst., Uebf. in Oxäthyloxychinolinchlorid *A. Wurtz R. 1380a.*
- Oxychinolinmethyleton, Entst. aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Acetessigäther, *Eig., Anal. P. Friedländer* u. *C. F. Gohring 1838b.*
- Oxychinolinphenylketon, Entst. aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Benzoylessigäther, *Eig., Anal. dies. 1838b.*
- α -Oxychinolinsäure, Entst. aus Chinolinsäure dch. Kali, *Eig., Anal., Salze, Uebf. in Oxypyridin W. Königs* u. *G. Körner 2158b.*
- β -Oxychinolinsulfosäure, Entst. aus β -Oxychinolin, *Eig., Anal., Salze C. Riemerschmied 724a.*
- α -Oxychinolintetrahydrür, s. *a. α -Oxytetrahydrochinolin.*
- Oxycinchoninsäure, Entsteh. aus Cinchoninsäure, *Const., Uebf. in Carbostryl W. Königs* u. *G. Körner 2152b.*
- Oxycinnolin, Entst. aus Oxycinnolincarbonsäure dch. Erhitzen, *Eig., Anal., Reduktion V. v. Richter 681a.*
- Oxycinnolincarbonsäure, Entst. aus *o*-Amidophenylpropionsäure dch. Kaliumnitrit, *Eig., Anal., Uebf. in Oxycinnolin V. v. Richter 680a.*
- Oxycitrononsäure, Vorkommen im Saft der Zuckerrübe *E. O. v. Lippmann 1078a.*
- m*-Oxydiphenylamin, Entst. aus Resorcin dch. Anilin, *Eig., Anal., Salze A. Calm 2786b.*
- p*-Oxydiphenylamin, Entst. aus Hydrochinon dch. Anilin, *Eig., Anal., Salze ders. 2799b.*
- Oxydiphenylketon, *Verh. R. Richter R. 3070b.*
- p*-Oxydiphenylmethan, Entst. aus Amidodiphenylmethan, *Eig., Anal., Ident. A. Basler 2719b.*
- α -Oxyhydroäthylchinolin, Entst. aus Oxychinolin, *Eig. O. Fischer P. 450a; Entst. aus α -Oxyhydrochinolin, Eig., Chlorhydrat, Anal. ders. 717a.*

- Oxyhydrocarbostyrl, Entst. aus Nitrophenylmilchsäurenitrat, Eig. *E. Erlenmeyer u. A. Lipp R. 2680 b.*
- β -Oxyhydrochinolin, Entst. aus β -Oxychinolin, Eig., Anal. *C. Riemerschmied 723 a.*
- β -Oxyhydroäthylchinolin, Entst. aus Oxyhydrochinolin, Eig., Anal., Salze *ders. 724 a.*
- Oxyhydrochinon, Entst. aus Hydrochinon, Eig. *L. Barth u. J. Schreder R. 1231 a.*
- α -Oxyhydromethylchinolin, Entsteh. aus Oxychinolin, Eig. *O. Fischer P. 450 a.*; Entst. aus Oxyhydrochinolin dch. Jodmethyl, Eig. (Krystallformen), Anal., Chlorhydrat, Sulfat, Pikrat *ders. 714 a.*
- β -Oxyhydromethylchinolin, Entsteh., Eig. *ders. P. 450 a.*
- Oxykomenaminsäure, Bromderiv., Uebf. in Azoncarbonsäure *H. Ost R. 1373 a.*
- Oxymethylanthrachinon, Entst. aus Amidomethylanthrachinon, Eig., Anal., Uebf. in Acetylverb. *H. Römer u. W. Link 699 a.*
- Oxymethylchinolin, Entsteh. aus Anilin dch. Acetessigäther, Eig., Anal., Uebf. in Chinaldin *L. Knorr 2695 b.*
- Oxymethylen, Entst. *B. Tollens 917 a.*; Uebf. in Methyljodid, Methylbromid, Methylchlorid u. Ameisensäure *W. Tischtschenko R. 2286 b.*
- Oxynaphtochinonanilid, Entst. aus Chlornaphtochinonnitrosoanilid, Eig., Anal. *O. Plagemann 896 a.*
- β -Oxynaphtoölsäure, Uebf. in Azofarbstoff *W. Harmsen P. 1518 a.*
- o - β -Oxynaphtoylbenzoölsäure, Entst. aus β -Dinaphtol dch. Kaliumpermanganat, Eig., Anal., Salze, Aether, Uebf. in o - β -Oxynaphtoyltoluylsäure *H. Walder 299 a.*
- o - β -Oxynaphtoyltoluylsäure, Entst. aus o - β -Oxynaphtoylbenzoölsäure, Eig., Anal. *ders. 304 a.*
- Oxyphenanthrolin, Entst. aus *m*-Nitranilin dch. Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig., Anal., Salze *W. La-Coste 675 a.*
- o -Oxyphenylcarbamid, Entst. aus o -Amidophenol, Eig., Anal. *F. Kalckhoff 374 a.*
- p -Oxyphenylcarbamid, Entst. aus p -Amidophenol, Eig., Anal. *ders. 376 a.*
- Oxyphenylossigsäure, Entst. aus Tribromäthylen dch. Phenolkalium *A. Sabanejeff u. P. Dworkowitsch R. 1219 a.*
- Oxyphenylmerkaptan, Entst. aus Dioxyphenyldisulfid, Eig. *L. Haitinger R. 1230 a.*
- p -Oxyphenylmilchsäure, Entsteh. aus p -Amidophenylalanin, Eig., Salze *E. Erlenmeyer u. A. Lipp R. 2680 b.*
- p -Oxyphenylthioharnstoff, Entsteh. aus p -Amidophenol, Eig., Anal., Platinsalz *F. Kalckhoff 375 a.*; Entst. aus Acetoxyphenylsulfid, Eig., Anal. *ders. 1832 b.*
- β -Oxy- o -phtalsäure, Entst. aus β - o -Homo- m -oxybenzoölsäure, Eig., Salze, Uebf. in Fluoresceïn *O. Jacobsen 1965 b.*
- β -Oxycolinsäure, Entsteh., Eig. *H. Ost R. 1376 a.*
- Oxypropylamin, Entst. aus Propylallylamin dch. Schwefelsäure, Eig., Anal., Platinsalz *C. Liebermann u. C. Paal 532 a.*
- Oxypropyl- i -amylamin, Entsteh. aus i -Amylallylamin, Eig., Anal. *ders. 533 a.*
- Oxypropyldipropylamin, Entst. aus Dipropylallylamin, Eig., Anal. *ders. 532 a.*
- Oxypropyltoluidin, Entst. aus p -Toluidin dch. Propylenoxyd, Eig. *F. Morley R. 82 a.*
- Oxypropyltrimethylammoniumhydrat, Verh. beim Erhitzen *ders. R. 82 a.*

- Oxypyridin, Entst. aus Ammonchelidonsäure *A. Lieben u. L. Haitinger* 1261a.
- Oxypyridindicarbonsäure, Ident. m. Ammonchelidonsäure *dies.* 1262a.
- o*-Oxysalicylsäure, Entst. aus Jodsalicylsäure, Eig., Salze *A. Miller* R. 81a.
- Oxystrychnin, Entst. aus Ferrocyanstrychnin dch. Brom, Eig., Chlorhydrat *H. Beckurts* R. 8071b.
- Oxysulfomolybdate, Entst., Eig., Anal. *G. Krüss* 2045b.
- α -Oxytetrahydrochinolin, Salze, Uebf. in α -Oxyhydromethylchinolin, α -Oxyhydroäthylchinolin *O. Fischer* 713a.
- β -Oxytetrahydrochinolin, Entst. aus β -Oxychinolin, Eig., Anal., Nitrosodriv. *C. Riemerschmid* 723a.
- Oxytetroisäureester, s. a. Succinylbernsteinsäureester *C. Duisberg* 133a.
- Oxythioacetone, Entst. *W. Spring* R. 1368a.
- o*-Oxythiocarbanilid, Entst., Eig., Anal. *F. A. Kalkhoff* 1829b.
- p*-Oxythiocarbanilid, Entst. aus *p*-Amidophenol dch. Phenylsenfö, Eig., Anal. *F. Kalkhoff* 376a.
- Oxythymochinon, Entst. aus Dimethylimidothymochinon, Eig., Salze, Uebf. in Oxythymochinonanilid, -toluid *H. Schulz* 899a.
- Oxythymochinonanilid, Entsteh. aus Oxythymochinon, Eig., Anal., Uebf. i. Dioxithymochinon *ders.* 902a.
- Oxythymochinon-*p*-toluid, Entsteh. aus Oxythymochinon, Schmp. *ders.* 902a.
- o*-Oxytoluol-*p*-sulfosäure, Aethyläther, Entst., Barymsalz *H. Limpricht* R. 3069b.
- p*-Oxytoluol-*o*-sulfosäure, Aethyl-, Methyläther, Entst., Salze *ders.* R. 3068b.
- Oxytrimellitsäure, Entst. aus Trimellithsulfaminsäure, Eig., Salze *O. Jacobsen u. H. Meyer* 192a.
- Ozokerit, kaukasischer, Unters. *F. Beilstein u. E. Wiegand* 1547a.
- Ozon, Verh. geg. Blut *C. Bins* R. 92a; Uebf. in Sauerstoff durch Platinschwarz *E. Mulder u. G. v. d. Meulen* R. 386a; Uebf. von Anthracen in Anthrachinon, Einw. auf Anilin, Diphenylamin *A. Wagner* R. 2929b; Zersetzungswärme *H. v. d. Meulen* R. 1353b.

P.

- Palladium, Aktivierung des Sauerstoffs *M. Traube* 123a.
- Palmitinsäure, Ueberf. in Hexylalkohol *F. Kraft* 1723b; Uebf. in Dodecylpalmitat, Tetradecylpalmitat, Hexadecylpalmitat *ders.* 3019b.
- Palmitylchlorid, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3019b.
- Papaverin, Ueberf. in Dimethylhomobronzocatechin *G. Goldschmidt* R. 2685b.
- Papier, Ursache der sauren Reaktion mancher — Sorten *Haerlin* R. 232a, *Feichtinger* R. 568a, *Haerlin* R. 964a; Darst. von gelbgefasertem (Werthpapier) *E. Musil* P. 1519a.
- Paraffin, spec. Gewicht in festem und geschmolz. Zustande *G. Beilby* R. 2497b.
- Paraffine, Indent. d. Braunkohlen — mit den künstl. Normalparaffinen *F. Kraft* R. 391a.
- Paralbumin, Verh. *H. A. Landwehr* R. 2933b.
- Paraldehyd, physiologische Wirkung *V. Cervello* R. 255a; Verh. geg. Reagentien *A. Franchimont* R. 395a; Verh. zu Hydroxylamin *J. Petraczek* 829a.
- Paraoxaldehyd, s. a. Glyoxaläthylin.
- Paraxanthin, Vork. im menschlichen Harn, Eig., Krystallformen (Arzruni), Anal. *G. Salomon* 195a.
- Parvolin, Entst. aus Propionaldehyd, Eig., Uebf. in Lutidinsäure *A. Waage* R. 2666b.

- Patente *R. Biedermann* 95*a*; 264*a*; 447*a*. 580*a*. 818*a*. 979*a*. 1118*a*. 1244*a*. 1397*a*. 1514*a*. 1692*a*. 1839*b*. 2323*b*. 2535*b*. 2694*b*. 2777*b*. 2941*b*. 3077*b*.
- Pentabromacetylpyrrol, Entst., Eig., Anal. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 2357*b*.
- Pentabromoxyphenyläthan, Entstehung aus Bromoxyphenylacetylen, Eig. *A. Sabanejeff* u. *P. Dworkowitsch* R. 1219*a*.
- Pentachloraceton, Entst. aus Citronensäure oder Aceton *C. Cloës* R. 2287*b*.
- Pentachlornaphtalin, Entst. aus α -Dichlornaphtochinon dch. Phosphorpentachlorid, Uebf. in Tetrachlorphtalsäure, Tetrachlornaphtochinon *A. Claus* u. *A. v. d. Lippe* 1016*a*.
- Pentamethylendiamin geg. Rhodansäure- u. Cyansäureverbindungen *E. Lellmann* 593*a*.
- Pentamethyl-*p*-leukanilin, Entstehung, Eig., Acetylderiv. *O. Fischer* u. *G. Körner* 2907*b*.
- Pentathionsäure, Kaliumsalz *S. Shaw* R. 2488*b*, *W. Smith* R. 2488*b*.
- Pentinsäure, Nichtexistenz *R. Fittig* 1939*b*.
- Pepsin, Vernichtung dch. Fäulniss *A. Baginsky* R. 804*a*.
- Pepton, Verb. b. Injektion in Blut *G. Fano* R. 433*a*; Verb. geg. Amylalkohol, Entst. giftiger Substanz *L. Brieger* R. 807*a*; Verb. zu Gallensäuren *R. Chittenden* u. *J. Ely* R. 974*a*; Entst. aus Blutserum dch. Nieren- und Lungengewebe *A. Pöchl* 1157*a*; Rückverwandl. in Eiweiss *ders.* 1163*a*; Drehungsvermögen *ders.* 1165*a*; Bild. bei Fäulniss des Mehles *ders.* 1978*b*.
- Perbromacetessigäther, Entsteh., Eig. *W. Wedel* R. 2289*b*.
- Perbrombenzol, Entst. aus Pentabromphenol *V. Merz* und *W. Weith* 2890*b*.
- Perbrombenzotrill, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2892*b*.
- Perchlorbenzotrill, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2885*b*.
- Perchlordiphenol, Entst. aus Perchlordiphenyl, Eigensch., Anal., Dimethyl-, Diacetyläther *A. Weber* u. *C. Söllcher* 884*a*.
- Perchlordiphenyl, Entst. aus Diphenyl, Uebf. in Perchlordiphenol *ders.* 883*a*; Entst. aus Phenanthrenchinon *V. Merz* u. *W. Weith* 2870*b*.
- Perchlormekylen, Entst. aus Komensäure, Eig. *H. Ost* R. 1376*a*.
- Perchlorpyrocoll, Perchlorid, Entstehung, Eig., Uebf. in Tetrachlorpyrrol, α -Dichloracrylsäure, Dichlormaleinimid *G. L. Ciamician* u. *P. Silber* 2389*b*.
- Perjodide, Darst., Eig. *F. W. Dufort* R. 2298*b*.
- Perkin'sche Reaktion, Untors. *R. Fittig* 1436*a*.
- Petroleum, Bestandth. *B. Lachowicz* R. 2664*b*.
- Pfirsich, Eiweisskörper der Kerne *H. Rütthausen* R. 431*a*.
- Pflanze, Wachstum bei künstlicher Eisenzufuhr *A. B. Griffiths* R. 1388*a*.
- Phenacyläthylanilid, Entst. aus Phenacylbromid dch. Diäthylanilin, Eig., Salze *A. Weller* 26*a*.
- Phenacylbromid, Uebf. in Phenacyläthylanilid *A. Weller* 26*a*; s. a. Bromacetophenon.
- Phenäthylamin, Uebf. in *p*-Diphenäthylschwefelharnstoff *K. Mainzer* 2019*b*; in Phenäthylnaphtylschwefelharnstoff *ders.* 2020*b*.
- Phenäthyl- α -naphtylthiocarbamid, Entst. aus Phenäthylamin dch. α -Naphtylsenföf, Eig., Verb. geg. Phosphorsäure *ders.* 2022*b*.
- Phenäthyl- β -naphtylthiocarbamid, Entst. aus Phenäthylamin dch. β -Naphtylsenföf, Eig., Anal. *ders.* 2022*b*.

- Phenäthylphenylthiocarbamid
Entst. aus Phenäthylsenföldch. Anilin,
Eig., Anal., Verh. geg. Phosphor-
säure *ders.* 2020*b.*
- p*-Phenäthylsenfö, Entst. aus *p*-Di-
phenäthylthiocarbamid dch. Phos-
phorsäure, Eig., Anal. *ders.* 2020*b.*;
Uebf. in Phenäthylphenylthiocarb-
amid *ders.* 2020*b.*; in Phen-*i*-butyl-
phenäthylthiocarbamid *ders.* 2025*b.*
- Phenanthren, Einw. von Alkohol
u. Cyankalium *F. Jourdan* 660*a.*;
Einw. von Chlorpikrin u. Aluminium-
chlorid *K. Elbs* 1276*a.*
- Phenanthrenchinimid, *cf.* *F. A.*
Japp 282*a.*
- Phenanthrenchinon, Ueberf. in
Phenanthroxylonacetessigäther *F. R.*
Japp u. *F. W. Streufeld* 275*a.*; Con-
densation mit Aceton durch Kali
F. R. Japp 282*a.*; Uebf. in Phen-
anthrendichlorketon *B. Lachowicz*
330*a.*; Uebf. in Diphenylketon dch.
Bleioxyd *A. Wittenberg* u. *V. Meyer*
502*a.*; Einwirk. von Acetessigäther
F. R. Japp u. *F. W. Streufeld* 726*a.*;
Uebf. in Isonitrosoderivat dch. Hy-
droxylamin *H. Goldschmidt* 2178*b.*;
Uebf. in Perchlordiphenyl u. Per-
chlorbenzol *V. Merz* u. *W. Weith*
2870*b.*; Einw. auf Methylthiophen,
Thiophen *V. Meyer* 2971*b.*
- Phenanthrenchinonhydrocya-
nid, Entst., Eig., Anal., Verseifung
F. R. Japp u. *N. H. Miller* 2417*b.*
- Phenanthrenchinonphenylhy-
drazin, Entsteh., Eig. *T. Zincke*
1564*a.*
- Phenanthrendichlorketon, Entst.
aus Phenanthrenchinon dch. Phos-
phorpentachlorid, Eig., Anal. *B.*
Lachowicz 330*a.*
- m*-Phenanthrolin, Entst. aus *m*-Ni-
tranilin dch. Nitrobenzol, Glycerin
u. Schwefelsäure *W. La Coste* 674*a.*
- ps*-Phenanthrolin, Entstehung aus
p-Phenylendiamin dch. Nitrobenzol,
Glycerin u. Schwefelsäure, Eigensch.,
Salze, Uebf. in *m*-Dipyridyldicarbon-
säure *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann*
R. 2520*b.*
- Phenanthroxylonacetessig-
äther, Entst. aus Phenanthrenchinon
dch. Acetessigäther, Eig., Brom-
derivat, Uebf. in *a*-Phenanthroxylon-
i-crotonsäureäther *F. R. Japp* u.
F. W. Streufeld 275*a.*
- a*-Phenanthroxylon-*i*-croton-
säureäther, Entsteh. aus Phen-
anthroxylonacetessigäther, Eigensch.,
Anal., Verh. geg. Alkali *dis.* 278*a.*
- Phen-*i*-butylamin, in Phen-*i*-butyl-
phenäthylthiocarbamid dch. Phen-
äthylsenfö *K. Mainzer* 2025*b.*; in
Phen-*i*-butyl- β -naphthylthiocarbamid
durch β -Naphthylsenfö *ders.* 2026*b.*
- Phen-*i*-butyl- β -naphthylthio-
carbamid, Entst. aus Phen-*i*-butyl-
amin dch. β -Naphthylsenfö, Eig.,
Anal., Verh. gegen Phosphorsäure
K. Mainzer 2026*b.*
- Phen-*i*-butylphenäthylthio-
carbamid, Entst. aus Phen-*i*-butyl-
amin dch. Phenäthylsenfö, Eig.,
Anal., Verh. gegen Phosphorsäure
ders. 2025*b.*
- Phen-*i*-butylphenylthiocarb-
amid, Entst. aus Phen-*i*-butylamin
dch. Phenylsenfö, Eig., Anal., Verh.
geg. Phosphorsäure *ders.* 2023*b.*
- Phen-*i*-butyl-*p*-tolylthiocarb-
amid, Entst. aus Phen-*i*-butylamin
dch. *p*-Tolylsenfö, Eig., Anal., Ver-
halten geg. Phosphorsäure *K. Main-
zer* 2024*b.*
- m*-Phenetidin, Bromhydrat *W. Stä-
del* 28*a.*
- Phenetol, Entsteh. aus Kohlensäure-
phenyläthyläther dch. Phenolnatrium
oder aus Kohlensäurediphenyläther
durch Natriumäthylat *W. Hentsche*
R. 795*a.*; Verhalten im Thiorköper
A. Kossel *R.* 806*a.*; Darst. aus Phe-
nolnatrium dch. Aetherschwefelsäure
H. Kolbe *R.* 1497*a.*

- Phenol, Abscheidung aus alkalischer Lösung dch. Kohlensäure *G. Lunge R. 419a*; Uebf. in Kohlensäurephenyläthyläther, Phenetol *W. Hentschel R. 795a*; Entst. aus Oxybenzoesäure dch. Baryt *A. Klöpl R. 795a*; Uebf. in Dioxyphenylsulfid *L. Haitinger R. 1229a*; Ueberf. in Tetraphenylsilicat *A. Martin u. A. Weber 1252a*; Uebf. in Aurin dch. Chlorpikrin u. Aluminiumchlorid *K. Elbs 1275a*; Ueberf. in Phenylphosphorigsäurechlorid, Diphenylphosphorigsäurechlorid; Triphenylphosphorigsäureäther *E. Noack R. 1877a*; Verh. gegen Anilin *R. S. Dale u. Schorlemmer R. 1878a*; Uebf. in Chloräthylphenoläther dch. Aethylenchlorbromid *L. Henry R. 1878a*; Uebf. in Chlorphenole dch. alkalische Hypochlorite *T. Chandelon 1751b*; Uebf. in Triphenylphosphat dch. Phosphoroxychlorid *R. Heim 1765b*; Uebf. in *o*-Mono-, Di- und Trijodphenol *C. Schall 1897b*; in *o*- u. *p*-Nitrophenol *ders. 1901b*; Uebf. in β -Methylumarin dch. Acetessigäther *H. v. Pechmann u. C. Duisberg 2127b*; Rothfärbung in bleihaltigen Gefässen *W. Meyke R. 2513b*; Uebf. in Phenoläther *ders. R. 2513b*; Ueberf. in Bromphenol *F. Fittica R. 2514b*; Uebf. in Propylphenol *P. Frankland R. 2514b*; Uebf. in Triphenylphosphat und Benzol dch. Phosphortrisulfid *A. Geuther R. 2767b*.
- Phenolblau, Const. *R. Möhtau 2853b*.
- Phenole, Uebf. in Nitrile *V. Merz 512a*; Condensation mit Aminen u. Alkoholen dch. Alkalibisulfat *Aktien-gesellschaft für Anilinfabrikation P. 2541b*; Uebf. in Nitrosophenole dch. Metallnitrite *H. Köhler P. 3080b*.
- Phenolphthalein, Verw. als Indicator *R. J. Thomsen R. 1513a*.
- Phenosafranin, Anal., Zus., Salze, Acetylderiv., Diazochlorid *R. Nietzki 466a*.
- Phenoxacrylsäure s. a. Phenylglycidssäure, Hydroxycinnamsäure.
- Phenylaceton, Bromderivat, Verh. geg. Ammoniak *W. Staedel 24a*.
- Phenyl-*p*-aconsäure, Entst. aus Benzaldehyd durch Natriumsuccinat u. Essigsäureanhydrid, Eig., Salze, Ueberf. in phenylitamalesäure Salze *H. Jayne R. 408a*.
- Phenylacridin, Entst. aus Diphenylamin durch Benzoesäure, Eig., Ueberf. in Hydrophenylacridin *A. Bernthsen u. F. Bander 1804b*; Eig. *dis. 1810b*.
- Phenyläthylaldehyd, Entst. aus Phenylchlormilchsäure *A. Lipp 1286a*; Ueberf. in Phenylxypropionitril *E. Erlenmeyer u. A. Lipp R. 2678b*.
- Phenyläthylenoxyd, Entsteh. aus Benzoylimidozinnamsäure, Eigensch., Kryst. *J. Plücht 2818b*.
- Phenylalanin, Entst. aus Phenylamidopropionitril, Eigensch., Salze, Sulfosäure, Nitroderivate *E. Erlenmeyer u. A. Lipp R. 2678b*.
- p*-Phenylalaninsulfosäure, Entstehung, Eig., Salze *dis. R. 2679b*.
- Phenylamidoazobenzolsulfosäure, Darst. *Dahl u. Co. P. 982a*.
- Phenylamidoessigsäure, Entsteh. aus *i*-Nitrosophenyllessigsäure *Ad. Müller 1621a*.
- Phenylamidoisäthionsäure s. a. Phenyltaurin.
- Phenylamidopropionitril, Entst. a. Phenylxypropionitril, Eigensch., Ueberf. in Phenylimidopropionitril, Phenylalanin *E. Erlenmeyer u. A. Lipp R. 2678b*.
- Phenylamidopropionsäure, Ident. Verh. b. Erhitzen *E. Schulze und J. Barbieri R. 1496a*; Entsteh. aus Eiweissstoffen, Uebf. in Phenyllactimid *dis. 1713b*.
- Phenylamylen, Entst. aus *norm*-Amylbenzol, Eig., Uebf. in Phenylamylenbromid *J. Schramm R. 2296b*.

- Phenyl-*i*-amylon, Entst. a. *i*-Amylbenzol, Ueberf. in Phenyl-*i*-amylenbromid *ders.* R. 2296*b*.
- Phenylazoindoxyl, Entst. aus Indoxyl dch. Diazobenzol, Eigensch., Anal., Verhalten geg. Zinkstaub *A. Baeyer* 2190*b*.
- Phenylbenzglycocyamin, Entst. aus Cyancarbimidamidobenzoësäure dch. Anilin, Chlorhydrat *P. Griess* 336*a*.
- Phenylbenzoësäure, Entsteh. *R. Richter* R. 3070*b*.
- Phenyl- α -brommilchsäure, Uebf. in β -Hydroxyzimmtsäure *J. Plüchl* 2821*b*.
- Phenyl- β -brommilchsäure, Uebf. in α -Hydroxyzimmtsäure, Phenylglycidsäure *ders.* 2821*b*.
- Phenylbuttersäure, Entstehg. aus Phenyl-*i*-crotonsäure, Eig., Salze, *H. Jayne* R. 408*a*.
- Phenyl-*i*-butylamin, Ueberf. in Phen-*i*-butylphenylschwefelharnstoff dch. Phenylsenfö *K. Mainzer* 2023*b*; in Phen-*i*-butyl-*p*-tolylschwefelharnstoff dch. *p*-Tolylsenfö *ders.* 2024*b*.
- Phenylbutyrolacton, Entsteh. aus *i*-Phenylcrotonsäure, Eig., Ueberf. in Phenylxybuttersäure *H. Jayne* R. 407*a*.
- Phenylchinolin, Entst. aus Anilin, Nitrobenzol u. Zimmtaldehyd, Eig., Salze *E. Grimaux* R. 967*a*; Entst. aus Anilin dch. Zimmtaldehyd und Schwefelsäure, Eig., Anal. *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 1665*a*.
- α -Phenylchinolin, Entstehung aus *o*-Amidobenzaldehyd dch. Acetophenon, Eig. *P. Friedländer* u. *C. F. Gohring* 1835*b*.
- β -Phenylchinolin, Entstehung aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Phenyl-essigsäurealdehyd, Eig., Platinsalzdies. 1836*b*.
- Phenylchlormilchsäure, Uebf. in Chlorzimmtsäure dch. Natriumacetat und Essigsäureanhydrid *C. Forrer* 854*a*; Uebf. in Phenyläthylaldehyd, Phenylglycerinsäure *A. Lipp* 1286*a*; Entst. aus Zimmtsäure, Ueberf. in Phenyläthylaldehyd *E. Erlenmeyer* und *A. Lipp* R. 2678*b*.
- Phenylcrotonsäure, Ueberföhr. in α -Naphthol *R. Fittig* u. *H. Erdmann* 43*a*.
- i*-Phenylcrotonsäure, Ueberföhr. in Phenylbutyrolacton dch. verdünnte Schwefelsäure *R. Fittig* 373*a*; Entst. aus Benzaldehyd durch Essigsäureanhydrid u. Natriumsuccinat, Salze, Uebf. in Phenylbutyrolacton, Phenylxybuttersäure, Phenylbuttersäure *H. Jayne* 407*a*.
- Phenylcumarin, Uebf. in Phenylmelitotsäure *S. Sardo* R. 1880*b*.
- Phenylcumazonsäure, Entst. aus Amidooxypropylbenzoësäure durch Benzoylchlorid, Eig., Anal., Salze *O. Widmann* 2535*b*.
- Phenylendiamin, Uebf. in Phenylensafranin durch Anilin und Kaliumbichromat *R. Bindschedler* 870*a*.
- o*-Phenylendiamin, Uebf. in Phenylendiglycocoll *J. Zimmermann* u. *M. Knyrin* 515*a*.
- m*-Phenylendiamin, Acetylierung durch Acetamid *W. Kelbe* 1200*a*; Ueberf. von Diazoazobenzol in Azo-(Dibenzol-*m*-Phenylendiamin), von *p*-Diazoazobenzolsulfosäure in Azo-(*p*-Benzolsulfosäurebenzol-*m*-phenylendiamin) *P. Griess* 2033*b*; Uebf. in Diallyl-*m*-phenylendithioharnstoff *E. Lellmann* R. 2767*b*.
- p*-Phenylendiamin, Ueberföhrung in Amidophenylbenzglycocyamin dch. Cyancarbimidamidobenzoësäure *P. Griess* 338*a*; Ueberf. in Safranine durch arom. Monamine *R. Nietzki* 465*a*; Uebf. in *p*-Phenylendiglycocoll *J. Zimmermann* u. *M. Knyrin* 515*a*; Ueberf. in *ps*-Phenanthrolin *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann* R. 2519*b*; Uebf. in Diphenyl-*p*-phenylendithioharnstoff *E. Lellmann* R. 2767*b*.

- m*-Phenylendiamin diazobenzol s. a. Azo (Benzol-*m*-phenylendiamin-Benzol).
- m*-Phenylendiamindisazobenzol-toluol s. a. Azo-(Benzol-*m*-Phenylendiamin-Toluol).
- o*-Phenylendiglycocoll, Entst. aus *o*-Phenylendiamin, Fig. *J. Zimmermann* u. *M. Knyrim* 515a.
- m*-Phenylendiglycocoll, Entsteh. aus dem Aether, Fig., Anal. *dies.* 514a.
- p*-Phenylendiglycocoll, Entst. aus *p*-Phenylendiamin, Fig., Anal. *dies.* 515a.
- o*-Phenylendiharnstoff, Entsteh. aus *o*-Phenylendiamin dch. Kaliumcyanat, Fig., Analyse *E. Lellmann* 592a.
- p*-Phenylendiharnstoff, Entsteh. aus *o*-Phenylendiamin dch. Kaliumcyanat, Fig., Anal. *ders.* 593a.
- Phenylsaffranin, Entst. aus Phenylendiamin dch. Anilin u. Kaliumbichromat *R. Bindschedler* 870a.
- p*-Phenylenthioharnstoff, Entst. aus Diphenyl-*p*-phenylendithioharnstoff, Fig. *E. Lellmann* R. 2767b.
- Phenylglycerinsäure, Entst. aus Phenylchlormilchsäure, Fig., Anal., Uebf. in Dibenzoylphenylglycerinsäure *A. Lipp* 1287a.
- Phenylglycidsäure, Entsteh. aus Benzoylimidozimmtsäure, Eigensch., Anal., Entsteh. aus Phenyl- β -brommilchsäure, Const. *J. Plüchl* 2819b.
- Phenylglycosid, Tetracetylderivat *A. Michael* R. 2510b.
- Phenylglyoxim, Entst. aus Dibromacetophenon durch Hydroxylamin, Fig., Anal., Silbersalz *C. Schramm* 2186b.
- Phenylglyoxylsäure, Ueberf. in *i*-Nitrosophenyllessigsäure *Ad. Müller* 1619a; in violett-roth. Farbstoff durch Thiophen, in violetten Farbstoff durch Methylthiophen *V. Meyer* 2971b.
- Phenylhexylen, Entst. aus Hexylbenzol, Uebf. in Phenylhexylendibromid *J. Schramm* R. 2296b.
- Phenylhomo-*p*-aconsäure, Entst. aus Benzaldehyd dch. Brenzweinsäure, Fig., Uebf. in Phenylhomoitamalsäure Salze, Phenylbutylen *S. Penfield* R. 409a.
- Phenylhomoitamalsäure, Salze, Entst. aus Phenylhomoparaconsäure *S. Penfield* R. 409a.
- Phenylhydrazin, Verb. m. Ketonen *H. Reisenegger* 661a; Einw. auf Naphtochinon, Phenanthrenchinon, α -Oxynaphtochinon, Oxythymochinon *T. Zincke* 1563a; von Acetessigäther *L. Knorr* 2597b; Entst. aus Diazobenzolchlorid dch. Zinnchlorür oder aus Anilin direkt *V. Meyer* u. *M. T. Lecco* 2976b.
- Phenylhydrazinbrenztraubensäure, Entst. aus Phenylhydrazin dch. Brenztraubensäure, Fig., Anal., Uebf. in Aethylidenphenylhydrazin, Phenylhydrazinpropionsäure, Const. *E. Fischer* u. *F. Jourdan* 2241b.
- Phenylhydrazinpropionsäure, Entsteh. aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure *E. Fischer* u. *F. Jourdan* 2244b.
- Phenylimidopropionitril, Entst. aus Phenylamidopropionitril, Fig. *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* R. 2678b.
- Phenylitamalsäure, Salze, Entst. aus Phenylparaconsäure, Fig. *H. Jayne* R. 408a.
- Phenylactimid, Entst. aus Phenylamidopropionsäure *E. Schulze* und *J. Barbieri* 1715b.
- Phenyllutidindicarbonsäure, Entst., Fig., Anal. *R. Schiff* und *J. Puliti* 1608a.
- Phenylmelitotsäure, Entst. aus Phenylcumarin, Fig. *S. Sardo* R. 1880b.
- Phenyl-*p*-methylimesatin, Entst. aus *p*-Methylisatin dch. Anilin, Fig., Anal. *P. J. Meyer* 2267b.

- Phenylmilchsäure, Ueberf. in *p*-Nitrophenylmilchsäurenitrat *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* *R.* 2680*b*.
- Phenyl- α -naphthylamin, Entst. aus α -Naphthol dch. Anilin und Chlorcalcium *E. Friedländer* 2077*b*, 2085*b*.
- Phenyl- β -naphthylamin, Entst. aus β -Naphthol dch. Anilin und Chlorcalcium *ders.* 2076*b*, 2085*b*, 2087*b*.
- Phenylnitroäthylen, Entst. aus Benzaldehyd dch. Nitromethan, Ident. *B. Prieb* 2591*b*.
- Phenylnitropropylen, Entst. aus Benzaldehyd dch. Nitroäthan, Schmp. *ders.* 2591*b*.
- Phenyl-*i*-nitrosoessigäther, Entst. aus Phenylglyoxylessigäther dch. Hydroxylamin, *Eig.*, *Anal. S. Gabriel* 519*a*.
- Phenylloxyacetamidin, Entst., *Eig.* *C. Beyer* *R.* 2515*b*.
- Phenylloxyacetimidoäther, Entst. aus Benzaldehydyanhydrin, *Eig.*, Ueberf. in Mandelsäureäthyläther, Mandelsäureamid, Phenylloxyacetamidin *ders.* *R.* 2515*b*.
- Phenylloxyäthylen, Entst. aus Bromäthylphenoläther *L. Henry* *R.* 1378*a*.
- Phenyl-*p*-oxybenzoesäure, Entst. aus *p*-Oxybenzal, *Eig.*, Aether *A. Klepl* 2677*b*.
- Phenylloxybuttersäure, Entsteh. aus Phenylbutyrolacton, Salze *H. Jayne* *R.* 407*a*.
- Phenylloxypropionitril, Entsteh. aus Benzaldehyd dch. *i*-Buttersäure, *Eig.*, Uebf. in Butenylbenzol *R. Fittig* u. *H. Jayne* *R.* 409*a*.
- Phenylloxypropionitril, Entsteh. aus Phenyläthylaldehyd, *Eig.*, Uebf. in Phenylamidopropionitril *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* *R.* 2678*b*.
- Phenylphosphorigsäurechlorid, Entst., *Eig.* *E. Noack* *R.* 1377*a*.
- Phenylpropionsäure, Verh. im thierisch. Organismus *A. Danilevsky* *R.* 577*a*.
- α -Phenylpyridin, Entst. aus Phenylpyridindicarbonsäure, *Eig.*, Salze *Z. H. Skraup* u. *A. Cobenzl* *R.* 2308*b*.
- β -Phenylpyridin, Entst. aus Phenylpyridincarbonsäure, *Eig.*, Salze *dies.* *R.* 2307*b*.
- β -Phenylpyridincarbonsäure, Entst. aus Phenylpyridindicarbonsäure, *Eig.*, Salze *dies.* *R.* 2307*b*.
- α -Phenylpyridindicarbonsäure, Entst. aus α -Naphthochinolin, *Eig.*, Salze, Bromderiv., Uebf. in Phenylpyridin, Phenylpyridinketon *dies.* *R.* 2308*b*.
- β -Phenylpyridindicarbonsäure, Entst. aus β -Naphthochinolin, *Eig.*, Salze, Uebf. in Phenylpyridincarbonsäure, Phenylpyridin *dies.* *R.* 2306*b*.
- α -Phenylpyridinketon, Entst. aus Phenylpyridindicarbonsäure, *Eig.*, Salze *R.* 2309*b*.
- Phenylsenföhl, Einw. auf Alanin, Glycocoll und Leucin *O. Aschan* 1544*a*; Uebf. in Phen-*i*-butylphenylthiocarbamid dch. Phenyl-*i*-butylamin *K. Matzner* 2023*b*; in Diphenylthioharnstoff durch Wasser *H. Steudemann* 2333*b*; Einw. auf arom. Diamine *E. Lellmann* *R.* 2766*b*.
- Phenylsulfonessigäther, Entst. aus Chloressigsäureäther dch. sulfensaures Natrium, *Eig.*, Natriumderiv., Uebf. in Benzylphenylsulfonessigäther *A. Michael* und *A. M. Comey* *R.* 2300*b*.
- Phenyltaurin, Entst. aus Diphenyltaurocarbaminsäure, *Eig.*, Salze *R. Andreasch* *R.* 963*a*.
- Phenylthienylketon, Entst. aus Thiophen dch. Benzoylchlorid, Isonitrosoverb. *V. Meyer* 2969*b*.
- β -Phenylumbelliferon, Entst. aus Resorcin durch Benzoylessigäther, *Eig.*, *Anal. H. v. Pechmann* und *C. Duisberg* 2126*b*.
- Phloretinsäure, Uebf. in Phlorol *V. Oliveri* *R.* 1880*b*.

- Phlorol, Entst. aus phloretinsäurem Baryum, Const. ders. 1879b.
- Phoron, Einw. von Natriumdisulfit *A. Finner* 1729b.
- Phoronoxim, Entst. aus Phoron, Eig., Anal. *E. Nagel* 496a.
- Phosphate, Darst. von Dünger *H. Y. D. Scott* P. 266 a.
- Phosphoniumjodid, Verh. geg. Phosphortrichlorid *P. de Wille* R. 217a.
- Phosphor, Verh. geg. Schwefel unter Druck. *W. Spring* 1002a; gegen Kohlenoxyd u. Luft *J. Ransen* und *E. H. Reiser* R. 1095 a; Darst. von weissem — in feiner Vertheilung dies. R. 1095a; Bez. zwischen allotropischen Zuständen zu denen des Arsens *R. Engel* R. 1359 a; Behandl. v. Bronze, Messing *J. Whiting* P. 1515 a; niedere Sulfide *H. Scheulze* 2066 b; Nachweis bei Gegenwart von Bleisalzen *H. Beckurts* R. 2691b.
- Phosphorescenzerscheinungen, Theorie *B. Radsiszewski* 597a.
- Phosphorkieselsäure, krystallisiertes Calciumsalz *A. Carnot* und *Richard* R. 2494b.
- Phosphorkupfer, Darst. *Le Guétat* u. *J. Chavanne* P. 1891 b.
- Phosphoriridium, Entst., Eig., *F. W. Clarke* u. *O. T. Joslin* R. 2917b.
- Phosphoroxchlorid, Einw. auf Phenol, Kresol, Naphtol *R. Heim* 1765b; Entsteh. aus Phosphortrichlorid *E. Dervin* R. 2491b.
- Phosphorpentachlorid, Bildungswärme *J. Thomsen* 37a.
- Phosphorplatin, Entst., Eig. *F. W. Clarke* u. *O. T. Joslin* R. 2917b.
- Phosphorsäure, tertiäres Calciumsalz, Uebf. in gechlorte Phosphorverbindungen *J. Riban* R. 77a; Löslichkeit des Kalksalzes im Harn *E. Salkowski* R. 575a; Best. in der Ackererde *P. de Gasparin* R. 579a; Darst. aus Metallschlacken *G. Roccoeur* P. 814 a; krystallisiertes Eisen-, Chrom-, Uran-, Aluminiumsalz *Hautefeuille* u. *Margottet* R. 1096 a; Best. in Knochenkohle *A. Stelling* R. 1112 a; im Wein *J. Moritz* R. 1114a; Einw. von Schwefel auf das Trinatriumsalz *E. Filhol* u. *Senderens* R. 1218a; Uebf. in Kieselsäure *P. Hautefeuille* u. *J. Margottet* R. 1214 a; volumetr. Best. in Superphosphaten *A. Mollenda* R. 1391a; Best. in präcipitirtem phosphorsauren Kalk, sog. Leimkalk *A. Stelling* R. 1392a; Gehalt in baltischen Ackerböden und Torfarten *G. Thoms* R. 1392a; Verh. in der Milch *A. Baginsky* R. 1508a; Salze *C. Rammelsberg* R. 1674a; Darst. aus Phosphor durch Oxydation an feuchter Luft *W. T. Wenzell* R. 2491 b; *Runyon* R. 2492 b; volumetr. Best. nach *Pemberton* *G. C. Caldwell* R. 2530b; Best. der zurückgegangenen — nach *Gladding Millot* R. 2530b; Entfernung des Kalk aus Rohphosphaten dch. Zucker *E. Winkelhofer* P. 2542b; Verarbeitung der Schlacken von der kalkbasischen Entphosphorung des Roheisens *C. Pieper* P. 2696b; Einfluss des Siliciums auf Best. dch. Molybdänsäure *A. Bertrand* R. 2939b; Best. als Magnesiumpyrophosphat; Einfluss v. Reagentien *D. Lindo* R. 3074b; Darstellung von Di- und Tricalciumsalz dch. Calciumsulphydrat *E. L. de Bouquet* P. 3078b; Verarb. der Thomasschlacken auf Erdphosphate und manganreiche Oxyde *C. Scheibler* P. 3078b.
- o-Phosphorsäure, Entst., Kryst., Salze *P. Hautefeuille* u. *J. Margottet* R. 1360a.
- Phosphorsalz, Einw. auf Metalloxyde *K. A. Wallroth* R. 3059b.
- Phosphorsesquisulfid, *Isambert* R. 1493a; Geschichte *G. Lemoine* R. 1672a.
- Phosphorsubulfide, Zus. *Isambert* R. 1673a.

- Phosphorsulfide, Nichtexistenz *ders.* R. 1858b.
- Phosphortrichlorid, Bildungswärme *J. Thomsen* 37a.
- Phosphorwasserstoff, gasförmiger, Verh. geg. Phosphortrichlorid und Phosphortribromid *P. de Wilde* R. 216a; zu Platinchlorid, Arsenigsäure, Kaliumpermanganat *A. Gavazzi* R. 2279b; Einw. auf Silbernitrat *T. Poleck* und *K. Thümmel* 2442b.
- Photographie, Empfindliches Papier *Morgan* u. *Kidd* P. 451a; empfindlich machende Lösung von weissem Pfeffer *R. T. Wall* P. 1401a; Copirverfahren *B. West* P. 2942b.
- Photosantonsäure, Drehungsvormögen *R. Nasini* R. 2931b.
- Phtalamidobenzamid, Entst., Eig. *H. Schiff* R. 1233a.
- Phtalamidobenzanilid, Entsteht aus Amidobenzanilid *A. Piutti* 1322a.
- Phtalamidobenzoösäure, Uebf. in Tolyphthalimid, Phtalimidders. 1319a.
- Phtalimid, Salze, Const. *M. Landsberg* R. 230a; Entst. aus Phtalamidobenzoösäure *A. Piutti* 1320a.
- Phtalsäureanhydrid, Ueberf. in Phtalursäure durch Glycocoll *E. Drechsel* R. 1500a; in Phtalyldroxamsäure *B. Lach* 1783b.
- Phtalsäuremethylether, 2 isomere; Darst., Eig. *C. Gräbe* 861a.
- α -Phtalsulfosäure, Salze, Entst. aus Naphtalinsulfamid *J. Rensen* u. *W. J. Comstock* R. 2296b.
- β -Phtalsulfosäure, Salze, Entst. Eig. *ders.* R. 2297b.
- Phtalursäure, Entst. aus Glycocoll dch. Phtalsäureanhydrid *E. Drechsel* R. 1500a.
- Phtalylacetessigäther, Entst. aus Phtalylchlorid u. Natracetessigäther Eig., Anal. *E. Fischer* u. *H. Koch* 651a.
- Phtalylchlorid, Uebf. in Phtalylacetessigäther durch Natracetessigäther *dies.* 651a.
- Phalyldroxamsäure, Entst. aus Phtalsäureanhydrid *B. Lach* 1783b.
- Physiologische Oxydation, Messung u. Einfluss der Gifte u. Krankheiten auf dieselbe *M. Nencki* und *N. Sieber* R. 2772b.
- Physiologische Wirkung des Ammoniaks, subst. Ammoniak, d. Alkalien u. alkalischen Erden *L. Brunton* u. *T. Cash* R. 2687b.
- Picamar, Zus., Eig., Ueberf. in Propylpyrogallussäure *P. Pastrovich* R. 1236a; von Reichenbach, Ident. mit Dimethyläther der Propylpyrogallussäure *G. Niederist* R. 2304b.
- Picolin, aus Steinkohlentheer, physiologische Eig. *O. de Coninck* u. *Pinet* R. 578a; Uebf. in Pyrophtalon *E. Jacobsen* und *C. L. Reimer* 2603b. 2606b; Entst. aus Propionaldehyd *A. Waage* R. 2666b.
- α -Picolin, Vork. im Steinkohlentheer *H. Goldschmidt* u. *E. Constam* 2980b.
- Picolinsäure, Entst. aus Picolin des Steinkohlentheers *dies.* 2979b.
- Picolintricarbonsäure, Entst. aus Flavenol dch. Oxydation, Eig., Anal., Salze *E. Besthorn* u. *O. Fischer* 71a.
- Pikraminsäure, Uebf. in Azofarben durch Cörolein-, Eosin-, Alizarin-, Rosanilin-, Anthrachinonnatriumsulfid, Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Oximidonaphtol, Pikrin- u. Pikraminsäure *C. Girard* und *A. Pabst* R. 795a.
- i -Pikraminsäure, Entst. aus α -p-Benzoylamidodinitrophenol, Eig. *C. W. Dabney* R. 1498a.
- Pikrinsäure, Verb. mit α - und β -Naphtol *C. Marchetti* R. 796a; Nachweis und quant. Best. *G. Christel* R. 1396a.
- Pikrylchlorid, Ueberf. in Methylpikramid, Dimethylpikramid, Aethylpikramid *P. van Romburgh* R. 2674b.
- Pilz, Unters. *T. Bissinger* R. 1686a.
- Pimelinsäure, Ident. m. i -Propylbernsteinsäure *E. Hjelt* 2621b.

- i*-Pimelinsäure, Entst. aus *i*-Amylen
A. Bauer R. 1871b.
- Pinipikrin, Darst. aus Sabina, Eig.
R. Thal R. 1503a.
- Piperhydronsäure, Entst. aus β -
Hydropiperinsäure, Eig., Salze *E.*
Bari R. 414a.
- Piperidin, Verh. geg. Brom *A. W.*
Hofmann 560a; Ueberf. in Pyridin
dch. Brom *ders. 588a*; in Methyl-
u. Dimethylpiperidin *A. Ladenburg*
2057b; Anaestheticum, Bez. z. Co-
niin *W. Fliess R. 2528b.*
- Piperidinsäure, Entst. aus Piperyl-
urethan dch. rauch. Salpetersäure,
Eig., Anal., Salze *C. Schotten 643a.*
- Piperyleu, Const. *A. Ladenburg 2058b.*
- Piperylmethyleurethan, Entst. aus
Piperidin dch. Chlorkohlensäure-
methylether, Eig., Anal., Uebf. in Ni-
trodehydroperylmethyleurethan *C.*
Schotten 647a.
- Piperyleurethan, Uebf. in Piperidin-
säure u. Nitrodehydroperyleurethan
dch. rauch. Salpetersäure *ders. 643a*;
Ueberführung in Bromhydroxyl-
derivate dch. Bromdehydroperyl-
urethansäure *ders. 648a.*
- Piscidin, Darst. aus *Piscidia erythrina*,
Eig. *E. Hart R. 1503a.*
- Plastischer Stoff, Darst. aus Kaut-
schuk, Palmöl, Harz, Chlormagnesium
G. S. Evans P. 1120a.
- Platin, Löslichkeit in Salpetersäure
bei Anwesenheit von Silber *A. van*
Riemsdijk R. 387a; magnetische
Eigenschaft der Erze *T. Wilm 664a*;
Isolirung eines neuen Körpers bei
Verarbeitung der Erze *ders. 1298a*;
physiologische Wirkung *R. Kobert*
R. 1503a; Aufarbeitung der Rück-
stände *T. Wilm 1524a*; *3033b.*
- Platinschwarz, Uebf. von Ozon in
Sauerstoff *E. Mulder u. G. v. d. Meulen*
R. 386a.
- Pneumometer *E. Pflüger R. 247a.*
- Polarisation, Einfluss d. Wärme auf
— d. Rübensäfte *P. Degner R. 2508b.*
- Porzellan, Darst. poröser Mahl-
körper dch. Korkabfälle *Buchholz u.*
Neddermann P. 582a.
- Presstuch, Darst. aus Asbest u.
Metallfäden *Gottschalk u. Co. P. 879a.*
- Propan, Entst. aus Propyljodid dch.
Aluminiumchlorid *B. Köhnlein 561a.*
- Propion, Einw. von Natriumdisulfit,
Uebf. in Propiopinakon *J. Schramm*
1583a.
- Propionaldehyd, Uebf. in Glyoxal-
propylin *B. Radziszewski 489a*; Uebf.
in Methyläthylacrolein dch. Natrium-
acetat *A. Lieben u. S. Zeisel R. 786a*;
Einw. von Ammoniak, Uebf. in Par-
volin, Picolin *A. Waage R. 2665b.*
- Propionamid, Uebf. von Anilin in
Propionanilid *W. Kelbe 1200a*; Darst.
aus Propionsäure durch Rhodan-
ammonium *J. Schutze R. 2291b.*
- Propionamidin, Entst. aus Pro-
pionimidoäthyläther, Eig. *A. Pinner*
u. *Klein 1654a*; Uebf. in Aethenyl-
dipropionimidin *A. Pinner 1660a.*
- Propionanilid, Entst. dch. Propion-
amid *W. Kelbe 1200a.*
- Propionimidoäthyläther, Entst.
aus Propionitril, Eig., Uebf. in Pro-
pionamidin *A. Pinner u. Klein 1654a.*
- Propiopinakon, Entst., Eig., Anal.
J. Schramm 1583a.
- Propylacetessigäther, Uebf. in
Dinitributan *G. Chancel R. 1495a*;
Uebf. in *a-i*-Nitrosovaleriansäure
A. Fürth 2180b.
- i*-Propylacetessigäther, Uebf. in
i-Nitroso-*i*-propylketon *B. Westen-*
berger 2991b.
- i*-Propyläthylenoxyd, Entst. aus
i-Propyläthylen dch. unterchlorige
Säure, Eig. *A. Ellekow R. 397a.*
- Propylallylamin, Entst. aus Allyl-
amin, Eig., Salze, Uebf. in Oxypro-
pylamin *C. Liebermann u. C. Paal 526a.*
- Propylanilid, s. a. Propylphenyl-
imid.
- p*-(*norm.*)-Propylbenzoesäure,
Entst. aus Dipropylbenzol, Eig.,

- Salze, Ident., Nitroderivat *H. Körner R. 417 a.*
- p*-Propylbenzoë- α -sulfamin, Entst. aus *p*-Dipropylsulfamid, Eig. *J. Remsen u. E. H. Keiser R. 2512 b.*
- p*-Propylbenzoë- β -sulfaminsäure, Entst. aus β -Cymolsulfamid, Eig. *J. Remsen u. W. C. Day R. 2512 b.*
- i*-Propylbernsteinsäure, Ident. m. Pimelinsäure aus Camphersäure, Kryst. *E. Hjelt R. 2621 b.*; Entst. aus α -Carbonpimelinsäure, Eig., Ident. *W. Roser R. 2762 b.*
- Propylbromid, Umwandlung in *i*-Propylbromid *L. Aronstein P. 391 a.*
- α -Propylbromid, Uebf. in β -Propylbromid dch. Aluminiumbromid *G. Gustavson R. 958 a.*
- Propylenoxycarbonsäure, Entst. aus Chloroxybuttersäure, Eig., Salze, Uebf. in isom. Chloroxybuttersäure *P. Melikoff 1270 a.*
- Propylglycol, Uebf. in *i*-Propylenacetal dch. Acethylaldehyd *A. de Gramont R. 2502 b.*
- p*-Propylglyoxalin, Entst. aus Propylglyoxalin *O. Wallach 543 a.*
- Propylidondiessigsäure, Entst. aus Propionaldehyd dch. Malonsäure *T. Kommenos R. 1681 a.*
- Propylidenessigsäure, Entst. aus Propionaldehyd u. Malonsäure, Eig., Salze *ders. R. 1681 a.*
- norm.*-Propyljodid, Uebf. in Propan dch. Aluminiumchlorid *B. Köhlein 561 a.*
- Propyljodid, Darst. aus Propylalkohol dch. Phosphor u. Jodwasserstoff *Chancel R. 2286 b.*
- Propyl-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol, Propylalkohol u. Chlormagnesium, Eig., Propyl- u. Methyläther, Acetylderivat *G. Mazzara R. 242 a.*
- i*-Propyl-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol dch. *i*-Propylalkohol u. Magnesiumchlorid, Eig., Nitrosoderivat, Aether *ders. R. 792 a.*
- m*-*i*-Propylmethylbenzol, Entst. aus Campher dch. Phosphorpentasulfid *H. E. Armstrong u. A. K. Miller 2259 b.*
- Propyloxysulfid, Verh. geg. Chlor *W. Spring u. C. Winssinger 329 a.*
- Propylphenol, Entst. aus Phenol dch. Allyljodid *P. Frankland R. 2514 b.*
- p*-Propylphenol, Entstehung aus *p*-Amidopropylphenol, Eig., Anal. *E. Louis 109 a.*
- Propylphenylimid, Entsteh. aus *p*-Bromanilin dch. Propylbromid u. Natrium od. aus Anilin dch. Propylbromid, Eig., Anal., Salze, Nitrosamin, Acetylderiv. *A. Claus u. A. Roques 910 a.*
- i*-Propylphenylketon, Bromderiv., Verh. geg. Ammoniak *W. Stüdel 24 a.*
- o*-Propylsulfosäure, Uebf. in Chlorpropylsulfosäure, Trichlorpropan dch. Trichlorjod *W. Spring u. C. Winssinger 327 a.*
- Protocatechusäure, Entst. a. Brenzcatechin durch Ammoniumcarbonat *A. Miller R. 81 a.*; Vorkommen im Harn *W. Smith R. 578 a.*
- Protokoll der Sitzung vom 8. Januar 1 a.; v. 22. Januar 99 a.; v. 12. Februar 269 a.; v. 26. Februar 453 a.; v. 12. März 585 a.; v. 9. April 821 a.; v. 23. April 989 a.; v. 7. Mai 1125 a.; v. 21. Mai 1249 a.; v. 11. Juni 1403 a.; v. 25. Juni 1521 a.; v. 9. Juli 1695 b.; v. 23. Juli 1895 b.; v. 8. Oktober 2329 b.; v. 22. Oktober 2545 b.; v. 12. Nov. 2703 b.; v. 26. Nov. 2783 b.; v. 10. Dec. 2945 b.
- Protokoll der Vorstandssitzung vom 7. Januar 4 a.; v. 30. Januar 272 a.; v. 14. November 2785 b.
- Protokoll der Generalversammlung vom 21. December 3083 b.
- Psoroma crassum, Isolirung einer neuen Säure *G. Spica R. 427 a.*
- Ptomopepton, Entst., Eig. *A. Poehl 1152 a.*; Entst. bei Fäulniss d. Mehles *ders. 1979 b.*

- Purpurin, Isolirung aus Garancin
 deh. Borax *R. Palm R. 2771b.*
 Purpür, Gehalt an Euxanthon *C.*
Grübe 864a.
 Puzzolane, Darst. aus kieselsäurehal-
 tigen Erden *J. Bielenberg P. 2697b.*
 Puzzo-Portland, *E. Landrin R. 1865a.*
 Pyknometer unter Anwendung des
 Vacuums *E. Wiedemann R. 218a;*
 Aenderungen *G. W. A. Kahlbaum*
R. 1491a.
 Pyren, Uebf. in Chlorpyren, Pyren-
 disulfosäure, Cyanpyren, Pyrencar-
 bonsäure *G. Goldschmidt R. 1288a;*
 Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith*
2878b.
 Pyrencarbonsäure, Entst. a. Cyan-
 pyren *G. Goldschmidt R. 1240a.*
 Pyrenchinon, Uebf. in Di- u. Tri-
 brompyrenchinon, Pyrenhydrochinon
ders. R. 1500a.
 Pyrendisulfosäure, Entst., Eig.,
 Uebf. in Cyanpyren *ders. R. 1289a.*
 Pyrenhydrochinon, Entst., Eig.,
 Acetylderiv. *ders. R. 1501a.*
 Pyridin, Uebf. in *p*-Dipyridyl, *i*-Ni-
 cotinsäure, *i*-Nicotin *H. Weidel u.*
M. Russo R. 422a; Entst. aus Ace-
 tylpiperidin deh. Brom, Uebf. in
 Quintan deh. Jodwasserstoff *A. W.*
Hofmann 588a; Uebf. in Pyridin-
 sulfosäure *L. Hoffmann u. W. Königs*
735a; Entst. a. Meconsäure *A. Lieben*
u. L. Haitinger 1268a; Uebf. in al-
 kylirte Pyridine *A. Ladenburg 1410a;*
 Const. *C. Riedel 1612a;* Uebf. in
 gelbe Farbstoffe durch Phtalsäure-
 anhydrid *E. Jacobsen P. 1892b;* *A.*
Ladenburg 2063b; Uebf. in rothe
 Farbstoffe deh. Benzalchlorid *E. Ja-*
cobsen P. 2541b; Vork. in käufl.
 Ammoniak *H. Ost R. 2681b;* Verh.
 geg. Alkyljodür, Platinsalze *O. de*
Coninck R. 2681b. R. 2682b; Uebf.
 in gelbe Farbstoffe *E. Jacobsen*
P. 2942b; Verb. mit Wasser (Ident.
 mit Cespitin) *H. Goldschmidt u. E.*
Constan 2977b.
γ-Pyridincarbonsäure, Entst. aus
β-Aethylbenzochinolin, Eig. *C. Riedel*
1615a.
β-Pyridindibromid, Entsteh. aus
 Pyridinsulfosäure durch Brom *O.*
Fischer u. C. Riemerschmid 1184a;
 Pyridindicarbonsäure, Entst. aus
 Chinolin (aus Cinchonin) oder aus
 Leukolin (aus Theer), Eig., Kryst.,
 Salze *S. Hoogewerff u. W. van Dorp*
425a.
 Pyridinsulfosäure, Entst. aus Py-
 ridin, Eig., Baryumsalz, Anal. *L.*
Hoffmann u. W. Königs 735a; Eig.,
 Salze, Uebf. in *β*-Pyridindibromid
O. Fischer u. C. Riemerschmid 1183a.
 Pyridinricarbonsäure, Entst. aus
 Methylchinolinsäure *S. Hoogewerff u.*
W. A. van Dorp R. 1382a; (1,2,3,5)
 Entst. aus *β*-Benzochinolincarbonsäure,
 Eig., Salze, Uebf. in *δ*-Pyri-
 dincarbonsäure *C. Riedel 1615a.*
 Pyrite, Röstung *E. Bramwell P. 1397a.*
 Pyrocatechin, Uebf. in Protocatechu-
 säure durch Ammoniumcarbonat,
o-Oxysalicylsäure *A. Müller R. 81a;*
 Uebf. in Dibenzylpyrocatechin *H.*
Schiff u. G. Pellizari R. 3073b.
 Pyrochinovasäure, Entst. aus Chi-
 novasäure, Eig., Anal. *C. Liebermann*
u. F. Giesel 936a.
 Pyrocoll, Uebf. in Tetrabrompyro-
 coll, Dibromcarbopyrrolsäure, Per-
 chlorid des Perchlorpyrocolls *G. L.*
Ciamician u. P. Silber 2388b; Ver-
 bindungen *dies. 2931b.*
 Pyrogallol, Uebf. in Dioxy-*β*-me-
 thyleumarin deh. Acetessigäther *H.*
v. Pechmann u. C. Duisberg 2127b;
 Ueberf. in Dipyrogallopropionsäure
C. Böttinger 2404b.
 Pyrogallussäure, Darst. *H. Tauchert*
P. 2327b.
 Pyrokomenaminsäure, Entst., Eig.
H. Ost R. 1373a.
 Pyrokresol, Anal. *H. Schwarz 2141b.*
 Pyrokresoloxyd, Entst., Eig., Anal.
ders. 2141b.

- Pyrometer von Gebr. Boullier *C. Lauth* *R.* 2659*b*.
- Pyrooxysulfomolybdate, Entst., Eig., Anal. *G. Krüss* 2046*b*.
- Pyrophosphorsäure, Entst., Kryst., Salze *P. Hautefeuille* u. *J. Murgottet* *R.* 1360*a*.
- Pyrophthalon, Entst. aus Pyridin aus Steinkohlentheer oder aus Picolin *E. Jacobsen* u. *C. L. Reimer* 2603*b*.
- Pyroschleimsäure, Uebf. in Fumarsäure, Dibrombernsteinsäure, *i*-Dibrombernsteinsäure, Dibromfurfuran-tetrabromid *H. B. Hill* 1131*a*; Aether, Entst. aus Fural deh. Alkohol u. Cyankalium, Eig., Anal. *F. Jourdan* 659*a*.
- Pyroschwefelsäurechlorid, Dampfdichte *D. Konowaloff* *R.* 220*a*, *J. Ogier* *R.* 220*a*; Dampfdichte, Reaktionen, Uebf. von Benzolsulfosäure in Benzoldisulfochlorid *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 479*a*; Entst. aus Chlorsulfosäure deh. Phosphorperoxyd *G. Billitz* u. *K. Heumann* 483*a*; Dampfdichte *D. Konowaloff* *R.* 1213*a*.
- Pyrosulfurylchlorid, Dampfdichte *J. Ogier* *R.* 947*a*, *D. Konowaloff* 1127*a*; Siedep., Dampfdichte *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 1629*a*; Bildungswärme *D. Konowaloff* 2629*b*.
- Pyrotraubensäure, Benzoësäureäther, Entst. aus Chloraceton deh. Kaliumbenzoat, Eig. *P. van Romburgh* *R.* 419*a*; Verh. geg. α -Chlorpropionsäure *C. Böttinger* 1046*a*; Uebf. in Diphenopropionsäure *C. Böttinger* 2071*b*; Uebf. von Indoxyl in Indogenid v. Brenztraubensäure *A. Baeyer* 2199*b*; Uebf. in Phenylhydrazinbrenztraubensäure, Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure *E. Fischer* u. *F. Jourdan* 2241*b*; Uebf. in Dipyrogallopropionsäure *C. Böttinger* 2404*b*; Uebf. in violetten Farbstoff deh. Thiophen *V. Meyer* 2973*b*.
- Pyroweinsäurechlorid, Entst., Eig., Anal., Reduktion *E. Hjelt* 2624*b*.
- Pyrrrol, Uebf. in Tetrolcyanamid deh. Chlorcyan *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 64*a*; Uebf. in Pyrrolin *dis.* 1536*a*; Uebf. in Acetylpyrrol u. Pseudoacetylpyrrol *dis.* 2348*b*; Farbstoffbildung deh. Phenylglyoxylsäure, Phenanthrenchinon, Benzil, Alloxan, Isatin *V. Meyer* 2974*b*.
- Pyrrolin, Entst. aus Pyrrrol., Eig., Anal., Platinsalz, Jodmethylat, Nitrosoprod. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1536*a*.

Q.

- Quecksilber, elektrisches Leitungsvermögen von Salzen *O. Grotrian* *R.* 771*a*; Nachweis im Harn *V. Lehmann* *R.* 1509*a*; Nachw. auf elektrolytischem Wege *C. H. Wolff* *R.* 2319*b*.
- Quecksilberbromid, Löslichkeit in Benzol *A. Franchimont* *R.* 387*a*.
- Quecksilberchlorid, Löslichkeit in Benzol *ders.* *R.* 387*a*.
- Quecksilbercyanid, Doppelverbindung mit Silbercyanid *C. L. Bloxam* *R.* 2670*b*.
- Quecksilberoxyd, Verh. geg. Chlorcalcium, Entst. v. basischem Quecksilber - Calciumchlorid *H. Klinger* 998*a*; Darst. zu Vorlesungsversuchen *M. Rosenfeld* 2750*b*.
- Quintan, Entst. aus Pyridin deh. Jodwasserstoff *A. W. Hofmann* 590*a*.

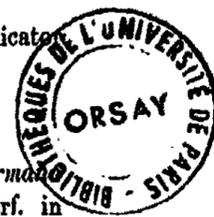
R.

- Reaktionen, Fortpflanzungsgeschw. *E. Mulder* *R.* 1884*b*.
- Reblaus, Vertreibung deh. Pyridinbasen *J. Rütgers* *P.* 2698*b*.
- Referate, *H. Römer* 77*a*. 214*a*. 377*a*. 564*a*. 771*a*. 947*a*. 1093*a*. 1209*a*. 1357*a*. 1491*a*. 1692*a*. 1853*b*. 2272*b*. 2485*b*. 2655*b*. 2759*b*. 2912*b*. 3046*b*.
- Reiskeimlinge, Extraktion von Palmitinsäure *G. Campari* *R.* 415*a*.
- Resacetophenon, Entst. aus β -Methylumbelliferon deh. Kali *H. v. Pechmann* u. *C. Duisberg* 2123*b*.

- Resorcin, Diacetyläther, Eig., Uebf. in Dinitroresorcin *P. G. W. Tybke* 551 *a*; Farbstoff dch. Dibromnaphthol *R. Meldola* *R.* 571 *a*; Entst. aus Brom-*m*-nitrophenol dch. Reduktion *F. Pfaff* 613 *a*; Nitroderiv. *R. Benedikt* 667 *a*; Uebf. in Nitrosoresorcin, Amido-resorcin, Diazo-resorcin *A. Fèvre* *R.* 1101 *a*; Uebf. in β -Methylumbelliferon dch. Acetessigäther *H. v. Pechmann* und *C. Duisberg* 2122 *b*; in β -Phenylumbelliferon dch. Benzoyl-essigäther *dies.* 2126 *b*; in α - β -Dimethylumbelliferon dch. Dimethylacetessigäther *dies.* 2127 *b*; Uebf. von Salicylsäure in Trioxybenzophenon *A. Michael* *R.* 2299 *a*; Uebf. in Oxydiphenylamin, Diphenyl-*m*-phenylen-diamin *A. Calm* 2786 *b*; Uebf. in Dibenzylresorcin *H. Schiff* u. *G. Pellizzari* *R.* 3073 *b*.
- Resorcinchinolin, Entst., Eig. *K. Hock* 886 *a*.
- Resorcinmethylacetyläther, *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 152 *a*.
- Resorcinmethyläther, Entst. aus Resorcin durch Kaliumbisulfat *dies.* 151 *a*.
- Resorcyaldehyd, Einw. von Hydroxylamin *B. Lach* 1788 *b*.
- Resorcydialdehyd, Einw. von Hydroxylamin *ders.* 1788 *a*.
- Retorte zur Darst. von Leuchtgas *G. W. u. E. H. Stevenson* *P.* 1692 *a*.
- Rhizopogonsäure, Entsteh., Eig. *A. C. Oudemans* *R.* 2768 *b*.
- Rhodium, Abscheidung des Gallium *L. de Boisbaudran* *R.* 579 *a*; Ammoniumsalze, Atomgewicht *S. M. Jürgensen* *R.* 1862 *b*.
- Rhodiumtetrachlorid, Doppelsalz mit 8 Molekülen Salmiak + 7 Molekülen Wasser *T. Wilm* 3033 *b*.
- Ricinusöl, Uebf. in Oenanthol *A. R. Leeds* 287 *a*; Verh. des Rückstandes von d. Destillation *ders.* 290 *a*.
- Röstofen m. Rührwerk *Gesellschaft Vieille Montagne* *P.* 2941 *b*.
- Roggenmehl, Fäulniss unter Einwirkung von *Claviceps purpurea* *A. Pocht* 1975 *b*.
- Rohrzucker, s. Zucker.
- Rosanilin, Ueberf. in Triaphtylrosanilin dch. β -Naphthylamin *R. Meldola* *R.* 964 *a*; Uebf. in Tetracetyl-leukanilin, Entst. aus Triacetyl-leukanilin *E. Renouf* 1903 *a*; Perchlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 2876 *b*; Uebf. in Diamidohomobenzophenon, Amido-oxyhomobenzophenon dch. Wasser *C. Liebermann* 1927 *b*.
- Rosanilinaurin, Entst. aus Rosanilin dch. Aurin, Eig. *R. S. Dale* u. *Schortlemmer* *R.* 1878 *a*.
- Rosolsäure, Verwend. als Indicator *R. J. Thomsen* *R.* 1513 *a*.

S.

- Saccharin, Reduktion *C. Liebermann* u. *C. Scheibler* 1821 *b*; Ueberf. in Saccharon *H. Kiliani* *R.* 2294 *b*; Bildung aus den Glycosen *C. Scheibler* 2434 *b*; Addition von Wasserstoff *ders.* 3011 *b*.
- m*-Saccharin, Entst. aus Milchzucker, Eig., Anal., Kryst., Salze *H. Kiliani* 2625 *b*.
- Saccharon, Salze, Uebf. in α -Methylglutarsäure *ders.* *R.* 2294 *b*.
- Saccharose, Einfluss der Temperatur u. Concentration d. Salzsäure auf Inversionsgeschwindigkeit *F. Urech* 762 *a*.
- Sacchulminsäure, Uebf. in Bromid und Chloride *F. Sestini* *R.* 244 *a*.
- Safranin, Bildungstheorie *R. Nietzsche* 476 *a*.
- Sahasand, Zus. im Vergleich zu italienischem Flugstaub *Tacchini* *R.* 2320 *b*.
- Salicylathylen nitrophenyläther, Entst., Eigensch. *E. Wagner* *R.* 1100 *a*.
- Salicylaldehyd, Einw. auf Anilin dch. Chlorzink *E. Renouf* 1307 *a*; Uebf. in Oxyaurin dch. Phenol *W. Trzcinski* 2841 *b*.



- Salicylaldoxim, Entst., Eig., Anal., Salze, Aether *B. Lach* 1784b. 1787b.
- Salicylamidobenzamid, Entst., Eig. *H. Schiff* 1232a.
- Salicylorcinäther, Entsteh., Eig., Acetylderiv. *A. Michael* R. 2300b.
- Salicylphenol, Entst. aus Salicylsäure dch. Phenol u. Zinntetrachlorid, Salze, Diacetylderiv., Const., Uebf. in *o-p*-Dioxydiphenylcarbinol *ders.* R. 2299b.
- Salicylresorcinäther, Entst., Eig., Acetylderiv. *ders.* R. 2299b.
- Salicylsäure, Uebf. in Jodsali-
cylsäure, Dijodsali-
cylsäure, *o*-Dioxy-
benzoësäure *A. Miller* R. 81a; Best.
in Milch u. Butter *A. Rémont* R. 263a;
Uebf. in Diphenylketonoxyl dch.
Essigsäureanhydrid *W. H. Perkin*
339a. *cfr. ders.* R. 1378a; Entst.
aus Kohlensäurephenyläthyläther dch.
Phenolnatrium od. dch. Kohlensäure-
diphenyläther dch. Natriumäthylat
W. Hentschel R. 795a; Uebf. in Allyl-
oxybenzoësäure dch. Jodallyl-*S. Sci-*
chilone R. 796a; Uebf. in Salicyl-
phenol, Trioxybenzophenon, Salicyl-
resorcinäther, Salicylorcinäther. *A.*
Michael R. 2299b; Uebf. in Carbonyl-
phenyläther *A. Klepl* R. 2677b; Darst.
aus Diphenylcarbonat *W. Hentschel*
P. 2698b.
- Salicylsäureanhydrid, Uebf. in
Carbonyldiphenyloxyl dch. trockne
Dest. *G. Goldschmidt* R. 967a.
- Salpeter, Reduktion dch. eine Ana-
robin *U. Gayon* R. 221a.
- Salpetersäure, Gehalt im Schnee-
und Regenwasser der Alpen *Civiale*
R. 87a; in natürl. Braunstein *Dieu-*
lafait R. 225a; Best. *C. Böhmer*
R. 260a; Nachweis *H. Hager* R. 2529b;
Nachweis *P. T. Austen* u. *J. C. Cham-*
berlain R. 2532b; Best. *H. Wilfarth*
R. 2690b; Best. nach Schlösing
Wildt R. 3074b.
- Salpetrigesäure, Darst. aus Luft
durch Elektrizität *G. Prim* P. 96a;
Entsteh. bei Wasserverdunstung *A.*
Scheurer-Kestner R. 1213a; Entsteh.
aus Ammoniak durch Wasserstoff-
hyperoxyd *F. Hoppe-Seyler* 1921b;
Verflüssigung *R. H. Gaines* R. 2486b;
Nachweis *H. Hager* R. 2529b; volu-
metrische Best. *L. P. Kinnicut* und
J. U. Nef R. 3074b.
- Salzbrunn, Analyse der Kronen-
quelle *T. Poleck* R. 311a.
- Salze, Theorie der Lösung der —
W. W. J. Nicol 2160b; Erstarrungs-
punkt *E. Maumené* R. 2277b.
- Salzgemisch, Auslaugen eines —
W. Küsel P. 95a.
- Salzsäure, Befreiung von Arsen dch.
Destillation *R. Bensemann* R. 779a;
Quantitative Best. neben Schwefel-
wasserstoff durch Wasserstoffhyper-
oxyd *A. Classen* u. *O. Bauer* 1065a.
- Samarium, Aequivalent, Oxyd, Salze
P. T. Clève R. 2493b; Spektrum
R. Thalén R. 2760b.
- Samarakit, Analyse mit Fluorwasser-
stoffsäure *L. Smith* R. 1886b.
- Santonin, Ueberf. in Santonsäure,
i-Santonsäure *S. Cannizzaro* und *G.*
Carnelutti R. 427a; optisches Dre-
hungsvermögen *R. Nasini* R. 1209a.
- Santonsäure, Entst. aus Santonin,
Eig., Aether, Uebf. in Aethylsanton-
säure, *i*-Santonsäure *S. Cannizzaro*
u. *G. Carnelutti* R. 427a; Uebf. in
Dihydrodimethylnaphtol, Propion-
säure *S. Cannizzaro* R. 2685b.
- i*-Santonsäure, Entst. aus Santon-
säure od. a. Santonin, Eig., Aether,
Ueberf. in Aethyl-*i*-santonsäure *S.*
Cannizzaro u. *G. Carnelutti* R. 428a.
- Saponin, Entstehung, Eig. *E. Stütz*
R. 1635a; Zus., Eig. *C. Schiaparelli*
R. 2930b.
- Sarkosin, Verh. im thierischen Or-
ganismus *J. Schiffer* R. 2314b.
- Sassyride s. a. Erythrophlein, Al-
kaloid der — *E. Harnack* R. 87a.
- Sauerstoff, Aktivierung dch. Wasser-
stoff in statu nascendi *F. Hoppe-*

- Seyler* 117a, *M. Traube* 128a; Aktivierung *ders.* 128a; Aufbewahrung in Zinkgasometer *J. Löwe* R. 385a; aktiver, *J. Reussen* und *H. Reiser* R. 1095a; Ausscheidung aus grünen Gewächsen, Apparat *T. Weyl* R. 1108a; Verflüssigungstemperatur *S. Wroblewski* und *K. Olaszewski* R. 1210a; Aktivierung dch. Wasserstoff in statu nascenti *F. Hoppe-Seyler* 1917b; Ueberf. von Kohlenoxyd in Kohlensäure durch aktiven — *E. Baumann* 2146b; Verbindungswärme mit Kohlenstoff *A. Boillot* R. 2272b; Dichte des flüssigen — *S. Wroblewski* R. 2485b; kritischer Punkt *E. Sarrau* R. 2485b.
- Schiefer, Ueberf. in Ammoniak *W. Young* P. 580a.
- Schieferöle, Reinigung *L. Playfair* u. *D. Urquhart* P. 2587b.
- Schiessbaumwolle, Behandlung m. Essigäther, Nitrobenzol u. s. w. *W. F. Wolff* u. *M. von Förster* P. 2542b.
- Schilddrüse des Menschen u. Rindes Unters. *N. A. Bubnow* R. 2937b.
- Schlacken von der kalkbasischen Entphosphorung des Roheisens, Darstellung von Erdphosphaten und manganreichen Eisenoxyden *C. Pieper* P. 2696b.
- Schleimsäure, Einw. von Boraten *D. Klein* R. 1871b.
- Schlempe, Beh. m. Hochdruck behufs Filtration *L. Mecus* u. *B. Heinselmann* P. 3082b.
- Schwefel, Verbrennung mit weisser Phosphoreszenzflamme *K. Heumann* 139a; Best. im Roheisen *H. Rocholl* R. 261a; Verh. auf Weinbergen *A. Bazarow* R. 386a; Phosphoreszenz *O. Jacobsen* 478a; Verh. geg. Kohlensäure bei Rothgluth, gegen Kaliumcarbonat *Berthelot* R. 566a; Ueberf. von Metallen in Sulfide dch. Druck *W. Spring* 999a; Verhalten gegen Phosphor u. geg. Kohlenstoff unter Druck *ders.* 1002a; Sättigungs-
- capacität *C. W. Blomstrand* R. 1093a; Wärmeentwicklung bei Einw. auf Oxyde *E. Filhol* und *Senderens* R. 1093a; Einw. auf Wasser *C. F. Cross* u. *A. F. Higgin* 1195a; Einwirkung auf Trinatriumphosphat *E. Filhol* u. *Senderens* R. 1213a; Best. in organischen Körpern *P. Claesson* R. 1390a; Bestimm. im Leuchtgas *T. Poleck* R. 1890a; Gewinnung aus Gaskalk *G. R. Hislop* P. 1515a; Darst. aus Sodarückständen *C. Opt* P. 1889b; Atomrefraktion *R. Nasini* R. 2276b; Darst. a. Schwefelwasserstoff *C. F. Olaus* P. 2325b; Best. in organischen Substanzen *E. H. Keiser* R. 2529b.
- Schwefelkies, Bildung v. Schwefelsäureanhydrid beim Rösten *G. Lunge* R. 386a.
- Schwefelkohlenstoff, Erstarrungstemperatur *S. Wroblewski* und *K. Olaszewski* R. 1210a; Best. in Sulfo-carbonaten *A. Müntz* R. 1513a; Nachweis *Vitali* R. 1689a; volumetr. Best. in Sulfo-carbonaten *E. Fallières* R. 1888b.
- Schwefelkohlenstoffhydrat, *F. P. Venable* R. 1493a.
- Schwefelmetalle, Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* u. *O. Bauer* 1068a; s. a. die Metalle selbst.
- Schwefelsäure, Prüfung mit Barytlösung *S. Pickering* R. 260a; Best. bei Anwesenheit grosser Mengen v. Chloralkalien *B. Schultze* R. 260a; Denitrirung bei Fabrikation *W. Windus* P. 264a; Gehalt der Sherryweine *E. Borgmann* 601a; conc., spezifisches Gewicht *G. Lunge* u. *P. Naef* R. 953a; Nachweis neben organischen Säuren *W. Bachmeyer* R. 1111a; Vertheilung der Stickstoffoxyde bei Darst. der — bis in Gay-Lussac *Manufacture de Javel* P. 1118a; Röstung von Pyriten *E.*

- Bramwell* P. 1397a; Best. in Gegenwart organischer Substanz *C. T. Pomroy* R. 1512a; Spec. Gew. der concentrirten *G. Lunge* R. 1672a; Concentration in Platingefässen *G. Delplace* P. 1889b; quant. Best. neben schwefelsaurer Thonerde *O. Miller* 1991b; Einw. auf Jodkalium *H. Jackson* R. 2280b; Elektrolysov. Vitriolöl *Gladstone* u. *Tribe* R. 2485b; Monohydrat, Darst. aus engl. Schwefelsäure *Chemische Fabrik Griesheim* P. 2777b.
- Schwefelwasserstoff, Hydrate mit Alkylhaloiden *de Forcrand* R. 565a; Ersatz bei der qualitativen Analyse dch. unterschwefligsaures Ammonium *A. Orłowski* R. 807a; Uebf. in Schwefelsäure dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* u. *O. Bauer* 1062a; Darst. aus Schwefel dch. Leuchtgas *J. Taylor* R. 1094a; Nachweis dch. Bildung von Methylenblau *F. Fischer* 2284b; Reinigung für gerichtlich-chemische Unters. *W. Lenz* R. 2938b; Nicht-Desarsenirung nach Lenz'scher Methode *R. Otto* 2947b.
- Schwefligsäure, Best. im Wein *V. Wartha* 200a; Verh. geg. Kaliumcarbonat u. Kaliumhydroxyd *Berthelot* R. 381a; Einw. auf Kohle bei Rothgluth auf Kaliumcarbonat *Berthelot* R. 566a; Best. dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen* u. *O. Bauer* 1073a; Anhydrid, Darst. *Comp. ind. des Procédés Raoul Pictet* P. 1692a; Dissociationsspannung des festen Hydrats *H. B. Rooseboom* R. 1857b; Oxydation der Salze dch. Permanganat *M. König* u. *E. Zatzek* R. 2661b.
- Schwerspath, Uebf. in Baryumcarbonath *K. Lieber* P. 1890b.
- Seide, Trennung von Wolle, Baumwolle *F. v. Höhnel* R. 245a; Absorption v. Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat *E. J. Mills* u. *J. Takamine* R. 973a.
- Seife, Herstellung von Normallösung von — *C. R. C. Tichborne* R. 258a; Gew. v. Glycerin *Société E. Brochon* u. *Co.* P. 983a; Bereitung aus Oelfrüchten ohne vorheriges Auspressen des Oels *O. Liebreich* P. 983a.
- Selen, Darst. im Grossen *H. Bornträger* R. 1214a; Isolirung aus Schwefelsäure des Handels *Drinkwater* R. 1359a.
- Selenstickstoff, Darst. aus Selenperchlorid dch. Ammoniak *Verneuil* R. 219a; Bildungswärme *Berthelot* u. *Vielle* R. 382a.
- Seufsamem, Anal. *V. Dirks* R. 434a.
- Sesam, Pressrückstände der Samen *H. Ritthausen* R. 431a.
- Siedepunkt, Regelmässigkeit bei Aethan- und Aethylenhaloidverbindungen *A. Sabanejeff* R. 1219a; Gleichheit zwischen Ketonen, den entsp. Estern u. Chloranhydriden *H. Schröder* 1312a; Abhängigkeit v. Luftdruck *G. W. A. Kahlbaum* 2476b.
- Silber, Verb. m. Arsen dch. Druck *W. Spring* 326a; Verh. gegen andere Metalle *A. van Riemsdijk* R. 387a; Darst. aus Antimon-, Arsen-, Schwefel- u. Tellur enthaltenden Erzen *C. de Vauréal* P. 580a; Uebf. in Silbersulfid dch. Schwefel unter Druck *W. Spring* 1002a; Löslichkeitscoefficient einiger Salze *A. Longi* R. 1209a; Gewinnung aus Erzen auf galvanischem Wege *B. Rüsing* R. 1360a; quant. Best. sehr kleiner Mengen *C. F. Führ* R. 1393a.
- Silberbromid, verschiedene Modificationen *H. W. Vogel* 1170a; Einw. von Ammoniak *A. Senier* R. 2281b; Uebf. in Silberjodid dch. Jod *P. Julius* R. 3058b.
- Silberchlorid, verschiedene Modificationen *H. W. Vogel* 1170a; Einw. von Ammoniak *A. Senier* R. 2281b; Uebf. in Bromsilber, Jodsilber dch. Brom od. Jod *P. Julius* R. 3058b.

- Silbercyanid, Doppelverb. m. Silbernitrat, Zus. *C. L. Bloxam R. 2669b.*
- Silberjodid, Dimorphismus *Mallard u. Le Chatelier R. 2487b.*
- Silbernitrat, Verh. geg. Ammoniak *A. Reichler 990a*; Verh. von Aethyljodid zu Ammoniak Silbernitrat *ders. 2421b*; Doppelverbindung m. Silbersulfid *T. Poleck u. K. Thümmel 2435b*; mit Arsenwasserstoff *dies. 2438b*; mit Phosphorwasserstoff *dies. 2442b*; mit Antimonsilber *dies. 2444b.*
- Silbernitrit, Ammoniaksalze *A. Reichler 2425b.*
- Silbersulfat, Doppelverbindung mit Silbersulfid, Entst., Eig., Anal. *T. Poleck u. K. Thümmel 2437b.*
- Silbersulfid, Entst. aus Silber und Schwefel *deh. Druck W. Spring 1002a.*
- Silicium, Spektrum *W. N. Hartley R. 2660b.*
- Skandium, Emissionsspektrum *T. Thalen R. 776a.*
- Skatol, Entst. aus Anilin *deh. Chlorzink O. Fischer u. L. German 710a*; aus *o*-nitrocuminsäurem Baryum *deh. Zinkstaub M. Fileti R. 2680b*; Uebf. in Indol *ders. R. 2681b*; Entst. aus *o*-Nitrocuminsäure, Ueberf. in Indol *ders. R. 2927b.*
- Soda a. Natriumcarbonat.
- Soja hispida, Anal. d. Bohnen *E. Meisel u. F. Böcker R. 1888b.*
- Spaltpilzgährung, Zers. von Glycerinsäure, Mannit *A. Fitz 845a.*
- Speichel, Alkalinität u. diastatische Wirkung *R. H. Chittenden u. J. Ely R. 974a.*
- Spektra, homologe *W. N. Hartley R. 2659b.*
- Spektrum von Bor u. Silicium *ders. R. 2660b.*
- Spektralanalyse *W. Crookes R. 1689a.*
- Spiritus, Reinigung *deh. Elektrolyse L. Naudin R. 2285b*; aus Kartoffeln, Vermeidung der Fuselbildung *K. Trobach und A. Cords P. 2699b*; Darst. aus Maische nach Kohlensäureimprägnierung *G. Henry P. 2700b.*
- Sprengmittel aus Salpeter, Schwefel, Kohle, Kleis und Magnesiumsulfat *J. Gemperlé P. 448a.*
- Sprengpapier, Bereitung *F. J. Petry P. 265a.*
- Sprengpatronen, Darstellung *J. Gemperlé P. 2695b.*
- Sprengstoff, wetterbeständig, Darst. aus Schiessbaumwolle *deh. Schwefelkohlenstoff u. Collodium J. Schulhof P. 2941b*; aus Kaliumchlorat, Zucker, Mehl und Blutlaugensalz *J. Polkinghorne P. 2941b.*
- Spritzflasche für heisses Wasser *E. Borgmann R. 219a.*
- Stärke, Best. *G. Francke R. 976a*; Verh. geg. Brom *A. P. Franchimont R. 1872b*; Best. in Nahrungsmitteln *C. Faulenbach R. 2322b*; Umwandl. in Zucker und Dextrin *F. Salomon R. 2509b*; Druckflasche zur Verzuckerung *F. Allihn R. 2918b*; Einw. v. Salzsäure, *ders. R. 2920b*; Zus. d. Weizen—; Einw. v. Essigsäure auf —mehl *L. Schütze R. 3064b.*
- Stanniol, Verh. geg. Pflanzensäuren *F. P. Hall R. 1216a.*
- Stearinsäure, Vorkommen im Fett der Cockselskörner *E. Schmidt und H. Römer R. 1099a*; Uebf. in Octadecylalkohol *F. Kraft 1724b.*
- Stein, künstl., Darst. aus Gips, Alaun, Kalk u. Sand, Leimwasser u. Essigsäure *W. Pöstges P. 581a*; poröse, Darst. aus Kieselguhr *deh. weinsaures Kali, od. Elutionsrückständen, Zuckerkalklösung u. s. w. A. Frank P. 815a*; künstl. Darst. aus Sand, Cement, Schwefel, Potasche *W. Walker P. 1120a*; Härtung durch Kieselfluorsalze *L. Kessler R. 1364a*; Darst. poröser fester — aus fein zertheilter Kieselsäure *A. Frank P. 2697b*; aus Serpentin, Feldspath, Glimmer, Quarz und Thon *B. Hess P. 2779b.*

- Steinkohle, Ueberf. in Ammoniak *W. Young P. 580 a.*
- Steinkohlentheer, Vorkommen v. α -Picolin, γ -Picolin *H. Goldschmidt u. E. Constan 2980 b.*
- Stickstoff, Ausscheidung aus dem Thierkörper *C. Voit R. 94 a.*; Best. bei constantem Volumen *K. Sondén R. 259 a.*; in salpeterhaltigem Guano *J. Koenig R. 437 a.*; Verh. bei Destillation von Durhamkohle *W. Foster R. 785 a.*; Best. in Gemengen *H. B. Shepherd R. 809 a.*; in Futter- u. Nahrungsmitteln *H. Grouven R. 1111 a.*; Verflüssigungstemperatur *S. Wroblewski u. K. Olszewski R. 1210 a.*; Verflüssigung *dies. R. 1359 a.*; Best. in ammoniakalischen Düngern *W. Massalski R. 2317 b.*; Ursprung des auf der Erdoberfläche vorhandenen verbundenen Stickstoffs *A. Müntz und E. Aubin R. 2489 b.*; volumetr. Best. in Nitro-, Azo-, u. Diazoverbindungen *A. Goldberg 2546 b.*; Best. in Dünger *E. Dreyfuss R. 2692 b.*; Darst. zu Vorlesungsversuchen *M. Rosenfeld 2752 b.*; Best. in organ. Verbindungen als Ammoniumsulfat *S. Kjeldahl R. 2774 b.*; in organ. Körpern mit Natronkalk in eisernen Röhren *P. Wagner R. 3074 b.*
- Stickoxyd, Best. *C. Böhmer R. 260 a.*; Verh. gegen Kupfer-Zink-Element *Gladstone u. Tribe R. 2489 b.*
- Stilbenbromid, Uebf. in unsymm. Tetraphenyläthan *R. Anschütz 2377 b.*
- α -Stilbenchlorid, Entst. aus Hydrobenzofindiacetat dch. Phosphorpentachlorid *C. Paal 638 a.*
- Stoffwechsel von 5 Kindern im Alter von 3 bis 13 Jahren *W. Camerer R. 93 a.*; bei Neugeborenen u. seine Beeinflussung durch d. Narkose d. Kreissenden *M. Hoffmeister R. 250 a.*; bei ausschliesslicher Ernährung mit Milch *Camerer R. 256 a.*
- Strontian, Darst. aus Cölestin *E. J. Bolton P. 1397 a.*
- Strontianit, Anw. zu basischen Ziegeln *C. Stückmann P. 2694 b.*
- Strontium, Trennung von Kalk dch. Gemisch von Ammoniumsulfat und Oxalat *D. Sidorsky R. 261 a.*; Nachweis dch. Kaliumchromat *F. Ransom R. 809 a.*
- Strontiumapatit, Darst., Eig. *A. Ditte R. 1098 a.*
- Strontiumcarbonat, Darst. aus Cölestin dch. Kohlensäure u. Ammoniak *F. J. Bolton P. 814 a.*; Darst. aus Cölestin *K. Lieber P. 1890 b.*, *H. Grouven P. 2536 b.*
- Strontiumchlorid, Darst. *F. Muck P. 2824 b.*
- Strontiumhydrat, Darst. aus Cölestin *H. Niewerth P. 3077 b.*
- Strontiumoxyd, Darst. dch. Glühen von Cölestin mit Baryumoxyd *J. Lohse P. 447 a.*; Darst. als Nebenprodukt bei Papierfabr. *E. Meyer P. 2779 b.*
- Strontiummonosaccharat, Abscheidung aus Syrup od. Melasse bei niedrigen Temp. *C. Scheibler P. 984 a.*
- Strontiumsaccharat, Löslichkeit in Wasser *C. Scheibler R. 1683 a.*
- Strychnin, Verh. gegen Zinkstaub *S. Scichilone und O. Maganini R. 427 a.*; Uebf. in Dinitrostrychnin, Amidostrychnin *Henriot R. 968 a.*; Löslichkeit in Säuren *Henriot und Blarez R. 1501 a.*; Oxydation *Henriot R. 1881 b.*; Veränderung im Thierorganismus, Uebf. in Strychninsäure durch Permanganat *P. C. Plugge R. 2633 b.*; in Cyanäthylstrychnin *A. Claus und E. A. Merck 2747 b.*; Oxydation *S. Hoogewerff und W. A. van Dorp R. 2769 b.*; Ferro-, Ferricyansalze, Ueberf. in Oxystrychnin *H. Beckurts R. 3071 b.*
- Styroidisulfoocyanid, Entsteh. aus Styroidibromid, Eig., Nitroderiv. *A. Nagel R. 1237 a.*
- Suberoxim, Entst. aus Suberon, Eig., Anal. *E. Nägeli 497 a.*

- Succinamidin, vfr. *A. Pinner* 924 a.
- Succinimid, Salze, Aethylat, Const. *M. Landsberg* R. 231 a.
- Succinimidin, Entsteh. aus Succinamidin, Chlorhydrat *A. Pinner* 862 a, 924 a; Silberverb., Dimethylderiv. *ders.* 1658 a.
- Succinimidoäther, Entstehung aus Aethylenocyanid dch. Alkohol u. Salzsäure, Chlorhydrat, Uebf. in Succinamidin, Succinimidin *ders.* 361 a, 924 a.
- Succinylbornsteinsäureäther, Ident. m. Oxytetralsäureester *C. Duisberg* 133 a; s. a. Chinontetrahydrädicarbonsäure *F. Herrmann* 1413 a.
- Succinylchlorid, Einw. auf Natriacetessigäther *E. Fischer* u. *H. Koch* 652 a; von Phosphorpentachlorid *E. Kauder* R. 2506 b.
- Sulfanilsäure, s. a. Anilinsulfosäure.
- Sulfate, Reduktion durch schwefelführende Algen *Plauchud* R. 222 a; Verh. gegen Salzsäure *C. Hensgen* R. 2660 b.
- Sulfite, Darst. zum Auslaugen von Holz u. Faserstoffen *F. C. Kudelski* P. 2325 b.
- Sulfocarbonate, Anal. *O. Hehner* u. *H. S. Carpenter* R. 975 a.
- Sulfocyanaceton, Entst. aus Chloraceton dch. Sulfocyanbaryum, Eig., Anal., Uebf. in Sulfocyanpropimin *J. Tscherniac* u. *R. Hellon* 348 a.
- Sulfocyanäthylsulfonsäure, Entsteh. aus Aethylenchlorbromid dch. schwelligsaures Natrium, Ueberf. in Aethylendisulfosäure *J. W. James* R. 79 a.
- Sulfocyanaluminium, eisenfreies *G. Stein* R. 2669 b.
- Sulfocyanbarbitursäure, Entsteh. aus Sulfocyanalkon durch Dibrombarbitursäure, Salze (Anal), Uebf. in Thiodialursäuresalze *W. Trziński* 1058 a.
- Sulfocyan Eisen, Beeinträchtigung der Reaktion durch Salze der alkalischen Erden *H. Werner* R. 261 a.
- Sulfocyanpropimin, Entsteh. aus Chloraceton durch Ammoniumsulfocyanat, Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Methylverb. *J. Tscherniac* u. *C. H. Norton* 345 a.
- Sulfogruppe, Verdrängung durch Chlor *W. Kelbe* 617 a.
- Sulfomolybdate, Entst., Eig., Anal. *G. Krüss* 2048 b.
- Sulfosäuren, Doppelverbindungen d. Salze mit neutralen Schwefelsäureäthern, Grad d. Dimorphie *A. Geuther* R. 2292 b.
- Sulfurylchlorid, Verh. b. Erhitzen *K. Heumann* u. *P. Köhlin* 602 a.
- Sumpfgas, Gährung im Schlamme der Teiche, Sümpfe und Kloaken *H. Tappeiner* 1742 b.
- T.
- Tabak, Analyse der Aschen von Blättern u. Blattrippen *R. Romanis* R. 263 a; Bestimm. des Nicotin *R. Kissling* R. 1118 a; Einw. von Fermenten auf Auszüge der Wurzeln, Stengel, Blätter *A. Springer* R. 1228 a; Untersuchung des Fettes *R. Kissling* 2432 b; Entfernung der fett- und harzartigen Substanzen *F. C. Glaser* P. 2699 b.
- Talg, Darst. aus thierischen Abfällen dch. Warmpressen *A. J. Huet* P. 97 a.
- Tantalit, Auflösung durch Fluorwasserstoff *L. Smith* R. 1886 b.
- Tellertrockenapparate *Zeitser Eisengiesserei und Maschinenbau-Aktienges.* P. 1693 a.
- Tellur, Dest. im Vacuum *A. Schuller* R. 771 a; Vorkommen im Kupfer aus Coloradoerzen *T. Egleston* R. 810 a; Uebf. in Tellursulfoxyd dch. Schwefelsäureanhydrid *E. Divers* und *M. Shimose* 1009 a; Reaktionen *ders.* 1014 a; Reaktionen *E. Demarçay* R. 2660 b; Atomgew. *B. Brauner* R. 3055 b.
- Telluroxyd, Entst. aus Tellursulfoxyd *E. Divers* u. *M. Shimose* 1004 a.

- Tellursulfoxyd, Ueberf. in Tellurmonoxyd *dis.* 1004a; Entst. aus Tellur durch Schwefelsäureanhydrid, Eig., Uebf. in β -Tellursulfoxyd *dis.* 1009a.
- Temperatur-Regulator *W. T. Richmond R.* 2913b.
- Teraconsäure, Ueberf. in Terobinsäure durch verd. Schwefelsäure *R. Fittig 373a.*
- β -Terobangelen, ätherisches Oel der Angelicawurzel *L. Naudin R.* 1382a. 1504a.
- Terephthalaloxim, Entstehg. aus Terephthalaldehyd, Eig., Analyse, Aethyläther, Acetyläther *B. Westenberg 2994b.*
- Terpen, Uebf. in Cymol *L. Naudin R.* 799a.
- Terpene, aus Kümmel-, Orangen-, Citronenöl, Einw. von salpetriger Säure *V. Maissen R.* 1241a.
- Terpentinöl, Hydrogenisirg., Ueberführung in Dinitrotoluol und Trinitro-*i*-xylol *P. Orlow R.* 799a; flüssige Chlorhydrate *P. Barbier R.* 1240a; Oxydation zu aldehydischem Körper *H. Schiff 2010b*; Verhalten geg. unterschwefligsaures Natrium *H. Landolt 2967b.*
- Tertiäre Alkyljodide und Alkohole, Umsetz. *K. Bauer R.* 2665b.
- Tetraäthylbenzol, Entst. aus Benzol dch. Aluminiumchlorid u. Aethylbromid, Eig., Uebf. in Brom-, Nitro-, Sulfosäurederiv. *K. Galle 1747b.*
- Tetraäthylbenzolsulfosäure, Entst., Eig., Uebf. in Sulfamid *ders.* 1747b.
- Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin, Entst. aus Diäthylanilinazylin dch. Jodäthyl, Eig., Anal., Kryst., Salze *E. Lippmann u. F. Fleissner 1427a.*
- Tetraäthylsafranin, Entsteh. aus Diäthyl-*p*-phenylendiamin, Diäthylanilin u. Anilin, Salze *R. Nietzki 472a.*
- Tetrabrom- β -acetnaphtalid, Entsteh. aus β -Acetnaphtalid, Eig. *R. Meldola R.* 421a.
- Tetrabromacrylsäure, Eig. *H. B. Hill u. C. F. Mabery R.* 80a.
- Tetrabromazobenzol-*m*-disulfosäure, isomer, Entst. aus Dibromamidobenzolsulfosäure dch. Kaliumpermanganat, Eig., Salze, Chlorid, Uebf. in Dibromazobenzoldisulfosäure *P. Rodatz R.* 237a.
- Tetrabromazobenzol-*p*-disulfosäure, Entst. aus Dibrom-*p*-amidobenzolsulfosäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid *ders. R.* 238a.
- Tetrabrom-*o*-azotoluoldi-*p*-sulfosäure, Entst., Salze, Chlorid, Amid *O. Kornatzki R.* 2923b.
- Tetrabromfluoresceïn, Verhalten geg. Jod *C. Schall 1901b.*
- Tetrabromoxyphenyläthan, Entst. aus Dibromoxyphenyläthylen, Eigensch. *A. Sabanejeff u. P. Dworakowitsch R.* 1218a.
- Tetrabrompropionsäure, Const. *H. B. Hill R.* 80a; Entstehung aus β -Dibromacrylsäure, Eig., Salze *C. F. Mabery und F. C. Robinson R.* 2919b.
- Tetrabrompyrocoll, Entsteh. aus Pyrocoll, Eig., Anal., *G. L. Ciamician u. P. Silber 2388b.*
- Tetrabromthiophen, Entsteh. aus Thiophen, Eig., Analyse *V. Meyer u. H. Kreis 2172b.*
- Tetrabrom-*p*-tolyl- β -naphtylamin, Entst., Eig., Anal., *E. Friedländer 2080b.*
- Tetracetamidodioxydiphenylchinon, Entst. aus Triacetamidophenol, Eig., Anal., Uebf. in das Hydrochinon *E. Bamberger 2402b.*
- Tetracetylleukanilin, Entst. aus Rosanilin, Eig., Analyse *E. Renouf 1303a.*
- Tetraacetylphenylglycosid, Entstehung, Eig. *A. Michael R.* 2510b.
- Tetrachlorchinon, Uebf. in Dichlorchinonanilid dch. Anilin *M. Andresen R.* 3067b.

- Tetrachlor-*i*-cymol**, Entsteh. aus *m-i*-Cymolsulfosäure dch. Chlor, Eig. *W. Kelbe* 617a.
- Tetrachlor-*a*-naphtochinon**, Entst. aus Pentachlornaphtalin dch. rauch. Salpetersäure, Eig., Anal., Ueberfg. in Heptachlornaphtalin *A. Claus u. H. v. d. Lippe* 1018a.
- Tetrachlorphthalsäureäthyläther**, Entsteh. aus tetrachlorphthalsäurem Silber durch Jodäthyl, Eig. *C. Gräbe* 861a.
- Tetrachlorphthalylchlorid**, Einwirk. v. Natriumäthylat *ders.* 861a.
- Tetrachlorpyren**, Entst., Eig. *G. Goldschmidt* R. 1239a.
- Tetrachlorpyrrol**, Entst. aus Perchlorpyrocollperchlorid, Eig., Anal., Entst. aus Dichlormaldehyd *G. L. Ciamician u. P. Silber* 2390b.
- Tetradecylalkohol**, Entsteh. aus Myristinsäure, Eig., Anal., Acetyläther *F. Krafft* 1721b.
- Tetradocylen**, Entsteh. aus Tetradecylpalmitat, Eigensch., Anal. *ders.* 3021b.
- Tetradecylpalmitat**, Entsteh. aus Palmylchlorid durch Tetradecylalkohol *ders.* 3021b.
- Tetrahydrochinaldin**, Entstehung, Eig., Anal., Nitrosoderiv., Uebf. in Methylhydrochinaldin *O. Doebner u. W. v. Miller* 2467b.
- Tetrahydrochinolin**, Darst. aus Chinolin, Eig., Salze, Uebf. in Nitro-nitrosotetrahydrochinolin, Tetrahydrochinolinhydrazin, Tetrahydrochinolintetrazon, Methyltetrahydrochinolin *L. Hoffmann und W. Königs* 728a; Uebf. in Chinolindisulfosäure, Chinolsäure, Tribromchinolin, Brom- u. Dibromtetrahydrochinolin, Indol, physiologische Wirkung *ders.* 736a. 739a.
- Tetrahydrochinolinharnstoff**, Entst. aus Tetrahydrochinolin dch. Kaliumcyanat, Eig., Anal. *ders.* 733a.
- Tetrahydrochinolinhydrazin**, Entst. aus Tetrahydrochinolin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Tetrahydrochinolintetrazon *ders.* 720a.
- Tetrahydrochinolintetrazon**, Entst. a. Tetrahydrochinolinhydrazin dch. Quecksilberoxyd, Eig. *ders.* 731a.
- Tetrahydrochlorpicolinsäure**, Entst., Eig., Salze *H. Ost* R. 1375a.
- Tetraiodfluorescein**, Verh. gegen Jod *C. Schall* 1901b.
- Tetra-*p*-kresylsilicat**, Entst. aus *p*-Kresol durch Siliciumtetrachlorid, Eig. *A. Martini u. A. Weber* 1252a.
- Tetramethyläthylen**, Entst. aus Trimethyläthylen, Eig., Ueberf. in Tetramethyläthylenoxyd *A. Eltekow* R. 398a.
- Tetramethyläthylenoxyd**, Entst. aus Tetramethyläthylen dch. unterchlorige Säure, Eig. *ders.* R. 399a.
- Tetramethylammoniumcyanid**, Darst., Eig. *C. M. Thompson* 2388b; Entst. aus Tetramethylammoniumjodid dch. Cyanbaryum, Eig., Anal., Doppelverbindung m. Cyanmetallen *A. Claus u. E. A. Merck* 2742b.
- Tetramethylammoniumjodid**, Doppelverb. mit Quecksilbercyanid *ders.* 2737b.
- Tetramethylbenzol**, Entsteh. aus Campher dch. Chlorzink oder Jod, Ident. mit Isoduren *H. E. Armstrong u. A. K. Miller* 2258b.
- Tetramethyldiamidodiphenylamin**, Entsteh. aus Dimethylphenylendiamin durch Dimethylanilin, Salze *R. Nietzki* 473a; Entst. aus Dimethylphenylengrün durch Reduktion, Eig. *R. Bindschedler* 867a.
- Tetramethylen-carbonsäure**, Entst. aus Tetramethylen-dicarbon-säure, Eig., Anal. *W. H. Perkin* 1797b.
- Tetramethylen-dicarbon-säure**, Entsteh. aus Dinatriummalonsäure-äther dch. Trimethylenbromid, Eig., Anal., Uebf. in Tetramethylen-carbon-säure *ders.* 1796b.

- Tetramethyl-*p*-leukanilin, Uebf. in Acetverbindung *O. Fischer* und *L. German* 708a.
- Tetramethylphenylen safranin, Entsteh. aus Dimethylphenylengrün dch. Anilinacetat u. Kaliumbichromat, Fig., Salze, Analyse *R. Bindscheller* 867a.
- Tetramidodiphenylmethan, Entstehung, Fig., Acetyldriv. *W. Stüdel* R. 2302b.
- Tetranitroäthylanilin, Entst. aus Diäthylanilin, Fig. *P. v. Romburgh* R. 1376a.
- Tetranitroäthylenbromid, Nichtentstehung aus Äthylenbromid dch. rauch. Salpetersäure *S. M. Losanitsch* 51a.
- Tetranitrobenzophenon, Entsteh. aus Tetranitrodiphenylmethan, Fig. *W. Stüdel* R. 2302b.
- Tetranitrodibromäthan, cfr. *A. Villiers* R. 2497b.
- Tetranitrodioxybenzol, Entsteh. aus γ -Dinitrophenol, Fig., Salze *R. Henriques* R. 236a.
- Tetranitrodiphenylmethan, Entstehung, Fig., Uebf. in Tetranitrobenzophenon, Tetramidodiphenylmethan *W. Stüdel* R. 2302b.
- Tetranitromethylanilin, Entsteh. aus Dimethylanilin, Schmp. *P. van Romburgh* R. 1376a.
- Tetranitropyrokresol, Entsteh. aus Pyrokresol, Eigenschaft, Anal. *H. Schwarz* 2142b.
- Tetraphenyläthan, unsymmetrisch, Entst. aus unsymm. Tetrabromäthan durch Benzol u. Aluminiumchlorid, Ident. *R. Anschütz* u. *F. Eltsbacher* 1435a; unsymm., Entst. aus Stäubenbromid *R. Anschütz* 2377b.
- Tetraphenylsilicat, Entsteh. aus Phenol durch Siliciumtetrachlorid, Fig. *A. Martini* u. *A. Weber* 1252a.
- Tetrinsäure, Entst. a. Brommethylacetessigäther *W. Pawlow* 486a; Zus. ders. R. 1870b; Nichtexistenz. *R. Fittig* 1939b.
- Tetrocyanamid, Entst. aus Pyrrolkalium dch. Chloreyan, Fig., Anal. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* R. 65a.
- Tetrolsäure, Entst. aus β -Chlor-*i*-orotonsäure *R. Friedrich* R. 2668b.
- Thallium, Stell. unt. d. Elementen, Vork. in Sylvit und Carnallit von *Kalusz J. Schramm* R. 2662b.
- Theer, Gew. bei Koksbereitung *F. Hornig* P. 1398a; Gewinnung *H. Aitken* P. 1515a.
- Theobromin, Darstellg. aus Cacao, Fig., Salze *E. Schmidt* u. *H. Fressler* R. 1383a.
- Thermometer für hohe u. niedrige Temperaturen *P. Schoop* P. 267a.
- Thiacet-*o*-toluidid, Ueberführ. in Äthyl-*i*-thiacet-*o*-toluidid *O. Wallach* u. *M. Wüsten* 147a.
- Thiacet-*p*-toluidid, Ueberführ. in Äthyl-*i*-thiacet-*p*-toluidid dies. 147a.
- Thier, Sauerstoffverbrauch bei Einathmung sauerstoffarmer Luft *G. Kempner* R. 249a.
- Thierernährung, Bedeutung der Amidsubstanzen *N. Zuntz* R. 94a.
- Thierkörper, Verb. der aus Eiweiss entstehenden aromat. Säuren *H. Salkowski* R. 576a; Verhalten geg. Oxaläthylin, Chloroxalmethylin, Oxalmethylin, Oxalpropylin *H. Schulz* u. *J. N. Mayer* R. 255a.
- Thiobenzaldehyd, Uebf. in Benzaloxim dch. Hydroxylamin *B. Lach* 1788b.
- Thiocarbamid, Uebf. in Thio-ps-harnsäure *W. Trzcinski* 1057a.
- Thiocarbamidophenol, Entst. aus *o*-Amidophenol dch. Kaliumxanthogenat, Fig., Uebf. in Anilidocarbamidophenol, Methylanilidocarbamidophenol, Acetthiocarbamidophenol *F. A. Kalckhoff* 1825b.
- Thiodialursäure, Entst. aus Sulfo-cyanbarbitursäure, Uebf. in Nitrobarbitursäure *W. Trzcinski* 1060a.

- Thiodilactylsäure**, Entstehg. aus α -Chlorpropionsäure, Eig., Salze, Uebf. in Trithiodilactylsäure *J. M. Lowin R. 790a.*
- Thiodiphenylamin**, Entst. aus Diphenylamin, Eig., Anal., Acetyl-, Methyl-, Aethylderiv. Uebf. in Methylthiodiphenylaminsulfon *A. Bernthsen R. 2897b.*
- Thio-*ps*-harnsäure**, Entsteh. aus Thiocarbamid dch. Dibrombarbitursäure, Const. *W. Trzcinski 1057b.*
- Thioharnstoff**, Uebf. in Imidocarbamidthiosäureäthyläther dch. Aethylenbromid *R. Andreasch R. 964a.*
- Thiohydantoin**, Uebf. in Carbamidessigsulfonsäure *ders. R. 963a.*
- Thiomilchsäure**, s. a. Aethylidenthio-*milchsäure* u. Aethylenthio-*milchsäure*.
- Thionylchlorid**, Einw. auf Antimon, Quecksilberdiphenyl, Quecksilberdinaphtyl, Säuren; Dampfdichte *K. Heumann u. P. Köchlin 1625a.*
- Thiophen**, Isolirung aus käufli. Benzol, Eig., Anal., Uebf. in Dibromthiophen, Bromthiophen *V. Meyer 1465a;* Entst. aus Aethylen od. Acetylen dch. Schwefel *V. Meyer u. T. Sandmeyer 2176b;* Uebf. in Diäthylmethan dch. Methylal, Phenylthiänylketon dch. Benzoylchlorid, Thiophensulfosäure, Farbstoff dch. Phenylglyoxylsäure, Benzil, Phenanthronchinon, Alloxan, Brenztraubensäure, Benzaldehyd *V. Meyer 2968b.*
- Thiophennitril**, Entst. aus Thiophensulfosäure, Eig., Uebf. in Thiophensäure *V. Meyer u. H. Kreis 2173b.*
- Thiophensäure**, Entst. aus Thiophennitril, Eig., Anal., Salze *dies. 2174b.*
- Thiophensulfosäure**, Entst. aus Thiophen, Ueberf. in Sulfochlorid, Sulfamid, Thiophennitril *dies. 2172b.*
- Thiophensulfosäure**, Salze, Chlorid, Amid, Anilid, Aethyläther *V. Meyer 2971b.*
- Thioxalsäure**, Aether *F. Morley u. J. Saint R. 2672b.*
- Thon** von Bachmut, Analyse von Konkretionen *Kondakow R. 977a;* von Kiew, Anal. *S. Bogdanow R. 1894a;* Darst. von porösen Waaren dch. Naphtalin *S. Stein P. 2537b.*
- Thonerdebaryt**, Zus. *E. Beckmann R. 780a.*
- Thorium**, Trennung von den Erden der Cergruppe *L. Smith R. 1885b;* Spezifische Wärme u. Valenz *L. F. Nilson 153a.*
- Thoriumsulfat**, Löslichk. in Wasser *E. Demarçay R. 2282b.*
- Thuja occidentalis**, Aetherisches Oel *E. Jahns R. 2929b.*
- Thulium**, Emissionsspektrum *T. Thalen R. 776a.*
- Thymo-*p*-acrylsäure**, Entst. aus *p*-Thymotinaldehyd dch. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, Eig., Anal. *H. Kobek 2104b.*
- Thymodialdehyd**, Entst. aus Thymol dch. Chloroform, Eig., Anal. *ders. 2104b.*
- Thymol**, Uebf. in *p*-Thymotinaldehyd dch. Chloroform *ders. 2096b;* in *p*-Thymotinsäure *ders. 2102b;* Uebf. in Aethylthymylcarbonat, Dithymylcarbonat *A. K. Richter R. 2301b.*
- p*-Thymotinaldehyd**, Entst. aus Thymol dch. Chloroform, Eig., Anal., Anilid, Uebf. in *p*-Thymotinalkohol, Methyläther, Methyl-*p*-thymotinsäure, Thymoparaacrylsäure *H. Kobek 2096b.*
- p*-Thymotinalkohol**, Entst. aus *p*-Thymotinaldehyd, Eig., Anal., *ders. 2098b.*
- o*-Thymotinsäure**, cfr. *ders. 2103b.*
- p*-Thymotinsäure**, Entst. aus Thymol dch. Tetrachlorkohlenstoff, Eig., Anal., Methylierung *ders. 2102b.*
- Titan**, Nachweis *E. Jackson R. 1112a;* Atomgewicht *T. E. Thorpe 3014b;* Salze *A. Piccini R. 3060b.*

- Titansäure, Oxydation zu Hypertitansäure *ders.* R. 1216a; Verh. geg. Boraxperle *W. A. Ross* R. 1393a.
- Titration, Gemisch von Phenolphthaleïn u. Methylorange als Indicator *A. Gawalowski* R. 2773b.
- Toluchinon, Uebf. in Di- u. Tribromtoluchinon *G. Spica* R. 793a; Uebf. in Diamlidotoluchinon *D. v. Hagen* u. *T. Zincke* 1558a.
- Toluidin, Darst. dch. Elektrizität *E. D. Kendall* P. 96a.
- o*-Toluidin, Bromhydrat und Jodhydrat *W. Städel* 28a; Uebf. in Toluylglycocol, Toluylglycocoltoluidid *A. Ehrlich* 204a; Uebf. in Di-*o*-toluylamidoessigsäure dch. Dichloressigsäure *P. J. Meyer* 925a; Trennung von Anilin und *p*-Toluidin *L. Levy* P. 980a; Acetylierung dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200a; Uebf. in Methylchinaldin *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2469b.
- m*-Toluidin, Uebf. in *m*-Methylchinaldin *dies.* 2471b.
- p*-Toluidin, Ueberf. in Oxypropyltoluidin *F. Morley* R. 82a; Bromhydrat und Jodhydrat *W. Städel* 28a; Einw. von Dichloressigsäure *P. J. Meyer* 927a; Uebf. in Diphenylrosanilin dch. Diphenylamin u. Arsensäure *R. Mehlota* R. 964a; Trennung von *o*-Toluidin *L. Levy* P. 980a; Uebf. in *p*-Azotoluol dch. Aethyldichloramin *A. Pierson* u. *K. Heumann* 1048a; Acetylierung dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200a; Ueberf. in *p*-Toluyl-*p*-methylmesatin dch. Dichloressigsäure *P. J. Meyer* 2262b; Uebf. in *p*-Methylchinaldin *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 2470b.
- o*-Tolunitril, Entst. aus Tri-*o*-kresylphosphat, Fig. *R. Heim* 1778b.
- p*-Tolunitril, Entst. aus Tri-*p*-kresylphosphat, Fig. *ders.* 1777b.
- Toluol, Nitrirung *P. Spindler* 1253a; Verh. *V. Meyer* 1624a; Isolirung von Methylthiophen *ders.* 2970b.
- p*-Toluoldisulfochlorid, Entst. aus *p*-Toluolsulfosäure dch. Pyrosulfurylchlorid, Amid *K. Heumann* und *P. Köchlin* 483a.
- Toluoldisulfosäure, Entsteh. aus *p*-Bromtoluoldisulfosäure, Fig., Salze *O. Kornatzki* R. 2922b.
- o*-Toluyl-disulfosäure, Entst. aus *o*-Toluylsäure, Fig., Salze, Uebf. in Kresorsellinsäure *O. Jacobsen* u. *F. Wiers* 1960b.
- Toluolsulfamin, Entst. aus Amidotoluolsulfinsäure, Fig., Salze *H. Limpricht* R. 3068b. R. 3069b.
- p*-Toluolsulfosäure, Baryumsalz, verschiedene Krystallformen u. Zus. *W. Kelbe* 621b.
- m*-Toluylaldehyd, Uebf. in *o*-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig* P. 817a.
- m*-Toluyl-*i*-buttersäure, Entst. aus *m-i*-Butyltoluol dch. verd. Salpetersäure, Fig., Anal., Silbersalz *W. Kelbe* 620a.
- Toluylenamin, Entst. aus Tolylenazoxytolyl dch. Reduktion, Fig., Anal., Salze, Acetyldriv. *H. Klünger* 943a.
- Toluylenblau, Constit. *R. Nietzki* 475a.
- Toluylendiamin, Uebf. in Diphenyl-*m-p*-toluylendithioharnstoff, Diäthyl-*m-p*-toluylendithioharnstoff *E. Lellmann* R. 2766b.
- m*-Toluylendiamin, Acetylierung dch. Acetamid *W. Kelbe* 1200a.
- o*-Toluylglycocol, Schmp. *A. Ehrlich* 204a; Uebf. in *o*-Toluylhydantoin dch. Harnstoff *ders.* 742a.
- o*-Toluylglycocoltoluidid, Entst. aus *o*-Toluidin dch. Chloressigsäureäther, Fig., Anal. *ders.* 205a.
- p*-Toluylglycolsäure, Salze *M. Napolitano* R. 1233a.
- o*-Toluylhydantoin, Entsteh. aus *o*-Toluylglycocol durch Harnstoff, Fig., Anal. *A. Ehrlich* 742a.

- o*-Toluyll-*p*-methylimesatin, Entst. aus *p*-Methylisatin dch. *o*-Toluidin, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 2268*b*.
- p*-Toluyll-*p*-methylimesatin, Entst. aus *p*-Toluidin dch. Dichloressigsäure, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Methylimesatin, *p*-Methylisatin *P. J. Meyer* 2262*b*.
- o*-Toluylsäure, Entst. aus *o*-Kresol dch. Phosphorpentachlorid u. Cyankalium *V. Merz* 513*a*; Entst. aus *o*-Toluidin, Uebf. in Brom-*o*-toluyllsäure, Nitro-*o*-toluyllsäuren, Dinitro-*o*-toluyllsäure, *o*-Toluyllsulfosäure, Disulfosäure, Kresorsellinsäure *O. Jacobsen* u. *F. Wierss* 1956*b*; Entst. aus *o*-Toluyllsäure, Eig., Salze, Uebf. in *o*-Homo-*m*-oxybenzoëssäure *dies.* 1959*b*.
- p*-Toluyllsäure, Entst. aus *p*-Kresol dch. Phosphorpentachlorid u. Cyankalium *V. Merz* 513*a*.
- Tolylazophenylearbonsäure, Entst. aus Nitrotoluol, Nitrobenzol u. Natriumäthylat *H. Klünger* 945*a*.
- Tolylenazoxytolyl, Entsteh. aus *p*-Nitrotoluol dch. Natriummethylat, Eig., Anal., Uebf. in Tolylenamin *ders.* 943*a*.
- o*-Tolyl- α -naphtylamin, Entsteh. aus α -Naphthol dch. *o*-Toluidin u. Chlorcalcium, Eig., Anal. *E. Friedländer* 2084*b*. 2086*b*.
- o*-Tolyl- β -naphtylamin, Entsteh. aus β -Naphthol dch. *o*-Toluidin u. Chlorcalcium, Eig., Anal., Pikrat, Benzoylderiv. *ders.* 2082*b*. 2086*b*.
- p*-Tolyl- α -naphtylamin, Entsteh. aus α -Naphthol dch. *p*-Toluidin u. Chlorcalcium *ders.* 2081*b*.
- p*-Tolyl- β -naphtylamin, Entsteh. aus β -Naphthol dch. *p*-Toluidin u. Chlorcalcium, Acetyl-, Benzoylderiv., Tetrabromprodukt *ders.* 2078*b*. 2086*b*. 2087*b*.
- Tolylphtalimid, Entst. aus Phtalamidobenzoëssäure dch. *p*-Toluidin, Eig. *A. Piutti* 1319*a*.
- o*-Tolylsolföl, Entst. aus *o*-Ditolylschwefelharnstoff dch. Phosphorsäure *K. Mainzer* 2017*b*.
- p*-Tolylsolföl, Entst. unt. Anw. v. Phosphorsäure *ders.* 2017*b*; Uebf. in Phen-*i*-butyl-*p*-tolylthiocarbamid dch. Phen-*i*-butylamin *ders.* 2024*b*.
- Torf vom Ladogasee, Heizwerth *E. Johanson R.* 446*a*; Dest. im Vacuum mit überhitztem Wasserdampf *E. Durin R.* 973*a*.
- Traubensäure, Uebf. in Rechtsweinsäure *E. Mulder R.* 389*a*.
- Traubenzucker, Granuliren *J. Cameron* u. *H. Anderson P.* 451*a*; Verarb. d. Lösung *E. Wilhelm P.* 583*a*; Uebf. in Acetol *A. Emmerling* und *G. Loges* 837*a*; Raffination *A. Behr P.* 985*a*; Darst. von Hydrat *L. Virncisel P.* 1247*a*; Best. in Nahrungsmitteln *C. Faulenbach R.* 2322*b*; Entfärbung dch. Permanganat *T. v. Korvin-Sakovicz* u. *D. Rosenbaum P.* 2700*b*; Verh. geg. Natriumamalgam *C. Scheibler* 3010*b*.
- Triacetonalkamin, Uebf. in Triacetonin, Triacetonmethylalkamin, *E. Fischer* 1604*a*; Darst. *ders.* 2237*b*.
- Triacetonamin, Einw. von Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure *ders.* 649*a*.
- Triacetonin, Entst. aus Triacetonalkamin, Eig., Anal. *ders.* 1604*a*.
- Triacetonmethylalkamin, Entst. aus Triacetonalkamin, Eig., Anal., Verh. geg. Mandelsäure *E. Fischer* 1605*a*.
- Triacetylleukanilin, Entsteh. aus Diamantfuchsin, Eig., Anal., Uebf. in Tetracetylrosanilin *E. Renouf* 1303*a*.
- Triacetyl-*p*-leukanilin, Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Rosanilin *ders.* 1302*a*.
- Triäthoxybenzaldehyd, Entsteh. aus β -Triäthyläesculetinsäure durch Permanganat, Eig., Anal. *W. Will* 2112*b*.

- Triäthoxybenzoesäure, Entst. aus Triäthyläsculetinsäure, Eig., Anal., Uebf. in Triäthylphloroglucin *ders.* 2113*b.*
- Triäthoxyphenylpropionsäure, Entst. aus Triäthyläsculetinsäure, Eig., Anal. *ders.* 2111*b.*
- α -Triäthyläsculetinsäure, Entst. aus Diäthyläsculetin, Aethyläther, Eig., Anal., Uebf. in β -Triäthyläsculetinsäure, Triäthoxybenzaldehyd, Triäthoxybenzoesäure, Triäthoxyphenylpropionsäure *ders.* 2110*b.*
- β -Triäthyläsculetinsäure, Entst. aus Diäthyläsculetin, Aethyläther, Eig., Anal., Uebf. in Triäthoxybenzaldehyd *ders.* 2108*b.*
- Triäthylamin, quant. Bost., volum. *N. Menschutkin* 318; Ueberf. in Triäthylsulfaminsäure *F. Beilstein* und *E. Wiegand* 1267*a.*; Molekulargewicht *J. Dewar* und *A. Scott* *R.* 2498*b.*
- Triäthylsulfaminsäure, Entst. aus Triäthylamin *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1267*a.*
- Triallylamin, Entst. aus Allylamin dch. Allylchlorid, Uebf. in Pyrrol-deriv. dch. Schwefelsäure *C. Liebermann* u. *A. Hagen* 1641*a.*
- Triamidobenzol, Entst. aus Trinitrobenzol, Chlorhydrat *A. Hepp* *R.* 233*a.*
- Triamidophenol, Chlorhydrat, Entsteh., Acetyl-deriv., Uebf. in Tetraacetamidodioxydiphenylchinon *E. Bamberger* 2400*b.*
- Triamidotriphenylmethan, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Anilin, Eig., Anal., Salze, Acetyl-deriv., Jodmethylate *E. Renouf* 1304*a.*
- Tribenzoyl-*i*-cyminyläthylguanidin, Entst., Eig. *W. Kelbe* und *C. Warth* *R.* 2924*b.*
- Tribenzoylhydrin, Entst. aus Epichlorhydrin durch Benzoesäureanhydrid, Eig., oder durch Tribromhydrin, dch. Kaliumbenzoat *P. v. Romburgh* *R.* 394*a.*
- Tribenzoylmethan, Entst. aus Dibenzoylmethan, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *W. H. Perkin* 2135*b.*
- Tribromacrylsäure, Krystallform *W. H. Melville* *R.* 80*a.*
- Tribromäthylacetessigäther, Entst., Eig. *W. Wedel* *R.* 2289*b.*
- Tribromäthylen, Entst. aus Acetylentetrabromid dch. Kaliumacetat u. Natriumcarbonat, Eig., Uebf. in Dibromoxyphenyläthylen, Oxyphenylessigsäure *A. Subanejeff* und *P. Dworkowitsch* *R.* 1218*a.*
- Tribromanilin, Uebf. in Tribromdiazobenzol, Dihromdiazophenol, Hexabromdiazonmidobenzol *H. Silberstein* *R.* 794*a.*
- s*-Tribromanilin, Salzbildung *L. Gattermann* 634*a.*
- Tribromdiazamidobenzol, Entst. aus Tribromdiazobenzol durch Anilin *H. Silberstein* *R.* 794*a.*
- Tribromdiazobenzol, Entst., Salze, Ueberf. in Dibromdiazophenol, Tribromjodbenzol, Tribromdiazamidobenzol *ders.* *R.* 794*a.*
- Tribromfluoren, Ueberf. in β -Dibromdiphenylketon dch. Oxydation *J. Holm* 1032*a.*
- Tribromhydrin, Uebf. in Tribenzoylhydrin *P. v. Romburgh* *R.* 395*a.*
- Tribrommethylglyoxalin, Entst. aus Methylglyoxalin, Eig., Anal., Ident. *O. Wallach* 537*a.*
- Tribrompropionsäure (Schmp. 118°), Const. *H. B. Hill* *R.* 80*a.*
- Tribrompyrenchinon, Entst., Eig. *G. Goldschmidt* *R.* 1501*a.*
- Tribromtoluchinon, Uebf. in Oxybromtoluchinon *G. Spica* u. *O. Magnanini* *R.* 1879*b.*; Entst. aus Toluchinon od. Kresol, Uebf. in Tribromhydrotoluchinon *G. Spica* *R.* 793*a.*
- Trichloracetonitril, Entsteh. aus Cyankohlensäureäthyläther durch Phosphorchlorid, Eig. *A. Weddige* *R.* 2504*b.*

- Trichloräthyliden malonsäure-äther, Entst. aus Methylat durch Malonsäure, Eig. *T. Kommenos R. 1681a.*
- Trichlorbromphenol, Entst., Eig. *R. Benedikt R. 1229a.*
- Trichlorbuttersäure, Entst., Eig. *K. Natterer R. 2501b.*
- Trichlorbutyraldehyd, Entst. aus α - γ -Dichlorerotonaldehyd, Uebf. in Trichlorbuttersäure *ders. R. 2501a.*
- Trichlorchinonchlorimid, Uebf. in Dichlorchinondianilid, Chlordianilidophenylchinonimid *A. Andresen R. 3067b.*
- Trichlor-*m-i*-cymolsulfosäure, Entst. aus *m-i*-Cymolsulfosäure, Eig., Natriumsalz, Anal. *W. Kelbe 619a.*
- Trichloressigsäure, Ueberf. in Aether *A. Clermont R. 789a.*
- Trichlorfluoren, Entst. aus Fluoren, Eig. *J. Holm 1082a.*
- Trichlorphenol, Entst. dech. alkal. Hypochlorite *T. Chandeton 1755b;* aus Tribromphenol *R. Benedikt u. M. von Schmidt R. 2513b.*
- Trichlorphenolbrom, Entst., Eig. *R. Benedikt R. 1229a.*
- Trichlorphenolchlor, Entst., Eig. *ders. R. 1229a.*
- Trichlorpropan, Entst. aus *o*-Propylsulfosäure durch Trichlorjod *W. Spring u. C. Winssinger 327a.*
- Trichlorpyren, Entst., Eig. *G. Goldschmidt R. 1238a.*
- Trichlorresorcinbrom, Entsteh., Eig. *R. Benedikt R. 1228a.*
- Trijodphenol, Entst. aus Phenolnatrium durch Jod, Eig., Anal. *C. Schall 1899b.*
- Tri-*o*-kresylphosphat, Entsteh. dech. Phosphoroychlorid, Eig., Anal. *R. Heim 1769b;* Uebf. in Tolunitril *ders. 1778b.*
- Tri-*p*-kresylphosphat, Entst. dech. Phosphoroychlorid, Schmp. *ders. 1768b;* Ueberf. in Tolunitril *ders. 1777b.*
- Trimellithsulfaminsäure, Entst. aus *ps*-Cumolsulfamid, Uebf. in Oxytrimellithsäure *O. Jacobsen und H. Meyer 192a.*
- Trimellithsulfosäure, Entst. aus *ps*-Cumolsulfamid *dies. 192a.*
- Trimethyläthylenglycol, Uebf. in d. Chlorhydrin, Methyl-*i*-propylketon *A. Eltekow R. 396a.*
- Trimethyläthylenoxyd, Entst. aus Trimethyläthylen dech. unterchlorige Säure, Eig. *A. Eltekow R. 396a.*
- Trimethylamin, Golddoppelsalz *C. E. Zay R. 2918b;* *O. Hesse 3014b.*
- Trimethylenbromid, Verh. gegen Natracotessigäther *W. H. Perkin(jun.) 208a;* Uebf. in Trimethylenglycol, Verh. geg. alkoh. Ammoniak *G. Niederist R. 393a;* Uebf. in Acetotetramethylenearbonsäure, Benzoyltetramethylenearbonsäure, Tetramethylendicarbonsäure *W. H. Perkin 1791b.*
- Trimethyleneyanid, Reduktion *A. Ladenburg 1150a.*
- Trimethylen-diamin geg. Rhodansäure- und Cyansäureverbindungen *E. Lellmann 593a.*
- Trimethylenglycol, Entsteh. aus Trimethylenbromid *G. Niederist R. 393a.*
- o*-Trimethylphenol ammoniumjodid, Entst. aus Anhydro-*o*-amidophenolacetessigäther, Identität *A. Hantzsch 1950b.*
- Trinaphthylcarbinol, Entsteh. aus Naphthalin durch Chlorpikrin und Aluminiumchlorid, Eig., Analyse *K. Elbs 1275a.*
- Tri- α -naphthylphosphat, Entsteh. aus α -Naphthol durch Phosphoroychlorid *R. Heim 1771b;* Eig., Analyse, Uebf. in α -Naphtonitril *ders. 1781b.*
- Tri- β -naphthylphosphat, Entsteh. aus β -Naphthol durch Phosphoroychlorid *ders. 1770b;* Ueberf. in β -Naphtonitril *ders. 1779b.*

- Triaphtylrosanilin, Entst. aus Rosanilin dch. β -Naphtylamin, Eig. *R. Meldola R. 964a.*
- Trinitroäthylanilin, Entsteh. aus Pikrylchlorid dch. Äthylamin, Eig. *P. van Romburgh R. 2674b.*
- Trinitrobenzol, Entst. aus Dinitrobenzol, Eig., Uebf. in Triamidobenzol, Verh. geg. Amino *P. Hepp R. 232a;* Verh. gegen Benzol und Naphtalin *ders. 234a.*
- Trinitrodiäthylanilin, Entst. aus Pikrylchlorid dch. Diäthylamin, Eig. *P. van Romburgh R. 2674b.*
- Trinitrodimethylanilin, Entsteh. aus Pikrylchlorid dch. Dimethylamin Eig. *ders. R. 2674b.*
- Trinitromethylanilin, Entst. aus Pikrylchlorid dch. Methylamin, Eig. *ders. R. 2674b.*
- β -Trinitrophenol, Entst. aus γ - u. δ -Dinitrophenol, Eig., Salze, Const. *R. Henriques R. 235a.*
- γ -Trinitrophenol, Entst. aus γ - u. ε -Dinitrophenol, Eig., Salze, Const. *ders. 235a.*
- Trinitrotoluol, Uebf. in *s*-Trinitrobenzol, Const. *A. Claus u. H. Becker 1596a.*
- α -Trinitrotoluol, Verh. geg. Anilin u. Dimethylanilin *P. Hepp R. 234a;* Verb. mit Naphtalin *ders. R. 235a.*
- β -Trinitrotoluol, Trennung in zwei Isomere, Eig. *ders. R. 234a.*
- γ -Trinitrotoluol, Eig., Ueberf. in Dinitrotoluidin, Dinitrotolylphenylamin *ders. R. 234a.*
- m*-Trinitrotriphenylguanidin, Entsteh. aus *m*-Dinitrodiphenylthiocarbamid, Eig., Anal. *S. M. Losanitsch 50a.*
- Triopianid, Entst. aus Opiansäure, Eig., Uebf. in Bromopiansäure *R. Wegscheider R. 1235a.*
- Trioxybenzophenon, Entsteh. aus Salicylsäure durch Resorcin, Eig. *A. Michael R. 2299b.*
- Trioxymethylen, Uebf. in Methylendiäthyläther *L. Pratesi R. 1870b.*
- Triphenylbenzol, Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith 2883b.*
- Triphenylcarbinol, Entst. aus Benzol dch. Chlorpikrin u. Aluminiumchlorid *K. Elbs 1274a.*
- Triphenylcarbinolcarbonsäure, Entst. aus Methyltriphenylmethan, Eig., Anal. *W. Hemilian 2369b.*
- Triphenylguanidin, Entsteh. aus Diphenylharnstoff *W. Hentschel R. 2301b.*
- Triphenylmethan, Entst. aus Benzol dch. Chlorpikrin u. Aluminiumchlorid, Ueberf. in Amin *K. Elbs 1274a;* Nitroleukobasen, Darstellung *Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning P. 2539b;* Perchlorirung *V. Merz u. W. Weith 2876b.*
- Triphenylmethan anhydrocarbonsäure, Entsteh. aus Methyltriphenylcarbinol-*m*-carbonsäure, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Triphenylmethandicarbonsäure *W. Hemilian 2372b.*
- Triphenylmethandicarbonsäure, Entst. aus Triphenylmethan anhydrocarbonsäure, Eig., Anal., Salze *ders. 2375b.*
- Triphenylphosphat, Entsteh. aus Phenol durch Phosphoroxchlorid *R. Heim 1765b;* Ueberf. in Benzonnitril *ders. 1773b.*
- Triphenylphosphorigsäureäther, Entstehung, Eig. *E. Noack R. 1377a.*
- Tropinjodür, Zus., Uebf. in Hydrotropidin *A. Ladenburg 1403a.*
- Tropinsäure, Salze *G. Merling R. 1238a.*
- Trypsin, Nichtexistenz eines milchgerinnenden Ferments *A. Baginsky R. 804a;* Bildung unter Einfluss d. Milz, Rückschiag zu Zymogen dch. Kohlenoxydvergiftung *A. Herzen R. 1106a.*

- Tschernosem, Zus. einer Humus-
substanz *Gavrilow R. 977a.*
- Türkischrothfärberei, Theorie d.
Oelons *F. Schatz R. 431a.*
- Türkischrothöl, Geschichte und
Wirkung *E. Lauber R. 972a*; Zus.
L. Liechti u. W. Suida 2453b.
- Turmerol, Entsch. aus Curcumaöl,
Eig., Chlorid, *i*-Butyläther *C. L.*
Jackson u. A. Menke R. 571a.
- Tyrosinhydroxyäure, Entsch.,
Eig., *M. Jaffé R. 1389a.*
- U.
- Ultramarin, Best. des Schwefels dch.
Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen u.*
O. Bauer 1067a; Aehnlichkeit des
Verhaltens bei hoher Vertheilung u.
Schleimbarkeit, verglichen mit dem
der Metallsulfide im Colloidzustande
P. Ebell 2429b.
- Unterchlorigsäureanhydrid,
Darstell. zu Vorlesungen *V. Meyer*
2999b.
- Unterphosphorigsäure, Silber-
salz, Entsch., Eig., Anal. *J. Philipp*
750a.
- Unterphosphorigmolybdän-
säure, Entsch., Salze *W. Gibbs*
R. 3061b.
- Unterphosphorigwolframsäure,
Entsch., Salze *ders. R. 3061b.*
- Untersalpetersäure, Silbersalz,
Zus., Bildungswärme *Berthelot u.*
Ogier R. 221a.
- Unterschweflige Säure, Zer-
setzungstemperatur der Alkalisalze
Berthelot R. 567a; Ammoniumsalz,
Anw. anstatt Schwefelwasserstoff bei
qualit. Anal. *R. Orłowsky R. 807a*;
Oxydation der Salze dch. Permanganat
M. König u. E. Zatzek R. 2660b;
Existenzdauer in wässr. Lösungen
H. Landolt 2958b.
- Uran, Verh. geg. Reagentien *C. Zimmermann R. 388a.*
- Uranfluoride, Zus. *A. Smithells*
R. 955a.
- Urantribromid, Entsch. aus Uran-
tetrabromid, Eig. *C. Zimmermann*
R. 388a.
- V.
- Vacuum, Dest. v. Selen, Tellur, Cad-
mium, Zink, Magnesium, Arsen,
Antimon *A. Schuller R. 771a.*
- Valeraldehyd, Uebf. in Glyoxal-*i*-
amylin *B. Radziszewski 748a.*
- Valeramid, Uebf. von Anilin in Valer-
anilid *W. Kelbe 1200a.*
- Valerianilid, Entsch. dch. Valeramid
ders. 1200a.
- Vanadin, Verbreitung im Mineral- u.
Pflanzenreich *L. Ricciardi R. 1886b.*
- Vanadinsäure, Trennung von den
Metallen *W. Halberstadt R. 262a*;
Darst. von Salzen *A. Ditte R. 1215a*;
C. Rammelsberg R. 1674a.
- Vanadinwolframsäure, Entschg.,
Salze *W. Gibbs R. 3063b.*
- i*-Vanillin, Entsch. aus Opiansäure-
methyläther, Eig. *R. Wegscheider*
R. 84a.
- Vanillinaldoxim, Entsch., Eig., Anal.
B. Lach 1788b.
- Veratridin, Uebf. in Veratrumssäure,
Veratrolin *E. Bosetti R. 1384a.*
- Veratrin, Eig., Ueberf. in Coridin,
Angelicasäure *ders. R. 1384a.*
- Veratrolin, Entsch. aus Veratridin,
Eig. *ders. 1384a.*
- Verbrennung, Bez. zw. d. Tempe-
ratur, den specifischen Wärmen,
Dissociation u. Druck detonirender
Gasgemische *Berthelot R. 1357a.*
- Verdaulichkeit von Fleisch u. Milch
in versch. Zubereitungen *E. Jessen*
R. 1882b.
- Verdauung nach Ausschaltung des
Magens *M. Ogata R. 2528b.*
- Verdunstung von Seewasser gegen
Süßwasser *Dieulafoy R. 1671a.*
- Verkobaltirung *J. Vanderersch*
P. 2538b.
- Vernickelung von Metallen *ders.*
P. 2538b.

- Verwandtschaft der Elemente zu einander *W. Müller-Erzbach R. 2913b*.
- Verzinken von Eisen und Stahl dch. Antimonzusatz *J. Heidler u. J. Rosser P. 2539b*.
- Vinylmalonsäure, Uebf. in Bromäthylmalonsäure, Butyrolactoncarbonsäure *R. Fittig u. F. Roeder 2592a*.
- Violaquercitrin, Entst., Eig. *K. Mandelin R. 1685a*.
- Violursäure, Entst. aus Alloxan dch. Hydroxylamin, Uebf. in Dilitursäure *M. Ceresole 1133a*.
- Volumen, Aenderung beim Erwärmen wasserhaltiger Salze *E. Wiedemann R. 217a*; der Metalle, Aenderung beim Schmelzen *F. Nies u. A. Winckelmann R. 772a*; Aenderung bei der Mischung von Salzlösungen *W. Nicol R. 952a*; von Flüssigkeiten, Aenderung dch. hydrostatischen Druck *G. Quincke R. 1668a*; spezifisches, der Elemente in flüssigen u. festen Körpern *M. Schultze R. 1853b*; spezifisches, der Ester der Fettsäure *E. Elsäßer R. 2276b*; spezifisches, flüssiger Substanzen *H. Kopp 2458b*; spezifisches, flüssiger Verbindungen *F. Weger 2912b*.
- Vorlesungsexperiment, Einw. des Lichtes auf Chlorknallgas *V. Meyer 2998b*; Darst. von Unterchlorigsäureanhydrid *ders. 2999b*; Apparate zur Gasanalyse *A. Ladenburg 1478a*; Volumenänderungen dch. elektrischen Funken *A. Franchimont R. 774a*; Darst. von Quecksilberoxyd, Zinkoxyd, Gew. von Stickstoff der Luft *M. Rosenfeld 2750b*; Gewichtszunahme bei Oxydation von Metallen, Schwefel, Kohle, Kerze *ders. 2752b*.
- W.**
- Wärme, spezifische, d. gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod u. s. w. *L. Boltzmann R. 772a*; des Wassers *F. Neesen R. 773a*; von Salzlösungen *E. Wiedemann R. 948a*; einiger fraktionirter Destillationsprodukte der Naphta *E. Kuklin R. 949a*; von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure bei hoh. Temperaturen *Vielle R. 1357a, 1358a*; einiger festen organischen Verbindungen, Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur *P. de Heen R. 2655b*.
- Wärmecapazität von Thorium *L. F. Nilson 153a*; bei Gasen und Dämpfen *P. A. Müller R. 214a*.
- Wärmeentwicklung bei Bildung von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Arsentrichlorid *J. Thomsen 37a*; von Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid, Wismuthtrichlorid, Antimonoxyd, Wismuthoxychlorid *ders. 39a*; bei Bildung von Ammoniumcarbonat u. Salmiak aus Ammoniak und Kohlensäure resp. Salzsäure *F. W. Ruabe R. 215a*; bei Bildung des untersalpetrischen Silbers *Berthelot u. Ogier R. 221a*; bei Bildung des Selenstickstoff *Berthelot u. Vielle R. 382a*; bei Bildung von Kaliumsulfid *Berthelot R. 382a*; bei Verbrennung isomerer organischer Körper, Abhängigkeit von deren Dichtigkeit *Müller-Erzbach 758a*; bei Bildung der Chromsäure *Berthelot R. 774a*; bei Verbrennung isomerer organischer Verbindungen, Abhängigkeit von ihrer Dichtigkeit *Müller-Erzbach 758a*; bei Bildung der Chlorsulfonsäure *J. Ogier R. 947a*; bei Lösung gemischter Salze *Chruschtschow R. 948a*; bei Bildung der Glycolate im festen Zustande *de Forcrand R. 948a*; bei Bildung d. Glycolate *ders. R. 1093a*; *D. Tommasi R. 1093a*; bei Uebergang des Glycolids in feste Glycolsäure *de Forcrand R. 1669a*; bei Auflösung v. Fluorwasserstoffsäure in Wasser *Guntz R. 1669a*; bei Zersetzung des Ozons *H. van der Meu-*

- len R. 1853 b; bei Lösung d. alkalischen Erden und der Alkalien *J. Thomsen* 2613 b; bei Verbrennung von Kohlenstoffsulfid und Carbonylsulfid *J. Thomsen* 2616 b; bei Bildung von Kohlenstoffoxychlorid, Phosphoroxychlorid, Sulfurylchlorid *derselbe* 2619 b; bei Bildung des Pyrosulfurylchlorids *D. Konowaloff* 2629 b.
- Wagnerit, gebromter, Darst. *A. Ditte* R. 957 a.
- Wallrath, Uebf. in Ceten *F. Krafft* 3022 b.
- Wasser, Schnee— Gehalt an Ammoniak u. Salpetersäure *Civiale* R. 87 a; (Trink-) aus Moskau, Analyse *P. Grigorjew* R. 88 a; Darst. alkalischer Permanganatlösung bei Analyse *J. Stapleton* R. 259 a; (Trink-) Best. von Ammoniak *C. R. C. Tichborne* R. 259 a; *R. Haines* R. 259 a; Bez. zw. Spannung und Temperatur der gesättigten Dämpfe *A. Jarolinek* R. 388 a; Analyse der Quelle des neuen Soolbades zu Melle *W. Thörner* R. 446 a; Filtrirapparat *P. Fließbach* P. 451 a; Ammoniakgehalt d. Regen, Abnahme dch. Sonnenlicht *A. Houzeau* R. 579 a; spezifische Wärme *F. Neesen* R. 773 a; Desinfektion u. Klärung durch Permanganat, Wasserstoffhyperoxyd *E. Reidemeister* P. 818 a; der Bolschoi von Slawinsk *A. Orłowsky* R. 978 a; Zersetzung dch. Schwefel *C. F. Cross* u. *A. F. Higgin* 1195 a; durch Arsen *dis.* 1198 a; (Trink-) Best. organischer Materie *J. W. Mallet* R. 1242 a; *Ekman* R. 1242 a; welches kaukasisches Erdöl begleitet und aus Schlammvulkanen ausströmt *A. Potilitzin* R. 1395 a; Analyse *L. W. Mc. Cay* R. 1396 a; Verdunstung v. See- u. Süßwasser *Dieulafoy* R. 1671 a; Best. d. Härte ohne Seifenlös. *O. Hehner* R. 1690 a; Zus. d. Mineralwassers v. Montroud (Loire) *A. Terreil* R. 1691 a; photochemische Best. organischer Subst. *A. R. Leeds* R. 2321 b; Best. der Nitrate *R. B. Lee* R. 2529 b; des Sibirischen Meeres, Analysen *O. Pettersson* R. 2534 b; Reibungsconstante bei verschiedenen Temperaturen *K. F. Stotte* R. 3046 b.
- Wasserglas, Gewinnung a. Schachtöfen *E. Heusser* P. 2538 b.
- Wasserstoff, Dissociation des Moleküls *C. Wiedemann* R. 773 a; Verhalten in statu nascenti gegen Sauerstoffgas *M. Traube* 1201 a.
- Wasserstoffhyperoxyd, Verh. gog. Indigocarmin in Gegenwart von Palladiumwasserstoff *F. Hoppe-Seyler* 119 a; Uebf. in Calciumhyperoxyd *L. Mond* P. 980 a; Anwendbarkeit in der analytischen Chemie *A. Classen* u. *O. Bauer* 1061 a; Einw. auf Organismus *Capranica* und *Colasanti* R. 1104 a; Verh. gog. Platin, Palladium, Rhodium, Eisenvitriol, Indigo, Ammoniak *F. Hoppe-Seyler* 1920 b; Oxydationsvorgänge *E. Baumann* 2149 b; Einw. von Chromsäure *H. Moissan* R. 2487 b.
- Wein, Darst. aus Rüben *A. Brin* u. *L. Q. Brin* P. 97 a; Best. d. schwefeligen Säure *V. Wartha* 200 a; Analysen von natürlichem — *R. Fresenius* und *E. Borgmann* R. 443 a; Schwefelsäuregehalt der Sherry— *E. Borgmann* 601 a; Analysen von Lothringischem — *C. Weigelt* R. 811 a; Vorkommen von Weinsäure u. ihre Best. *A. Claus* 1019 a; (Schaum-) Anal. *C. Schmitt* R. 1114 a; Gehalt an Phosphorsäure *J. Moritz* R. 1114 a; Analyse *J. Nessler* u. *Barth* R. 1115 a; Bestandtheile des Destillats *S. Kitic-sin* 1179 a; Darstellg. *J. H. Loder* P. 1399 a; Löslichkeit des Farbstoffs in den einzeln. Mostbestandtheilen *F. Gantter* 1703 b; Nachweis freier Schwefelsäure *E. Pollacci* R. 2322 b; Best. der Essigsäure *B. Landmann* R. 3076 b.

- Weinsäure, trockne Dest. mit Kalk *J. Freydl R. 963a*; Vorkommen im Wein und Best. *A. Claus 1019a*; (Links-) Darst. *G. Gore R. 2292b*; Uebf. in Metaweinsäure *B. Grosjean R. 3064b*; Antimonsalze *F. W. Clarke u. C. S. Evans 2379b*.
- Weizenkleie, Werth für Ernährung des Menschen *M. Rubner R. 1882b*.
- Wismuth, Verh. geg. Schwefel unter Druck *W. Spring 1001a*; Verbindungen, welche zwei Halogene enthalten *R. W. Atkinson R. 1677a*; Elektrolyse *H. W. Thomas R. 1862b*; Nachweis im Blei *A. Guyard R. 2691b*; Atomgew. *M. C. Marignac R. 3056b*; Atomgew. Darst. von arsenfreiem — *J. Löwe R. 3061b*; Scheidung von Kupfer *ders. R. 3075b*.
- Wismuthoxychlorür, Bildungswärme *J. Thomsen 41a*.
- Wismuthoxyd, Bildungswärme *ders. 41a*.
- Wismuthsulfid, Entst. a. Wismuth u. Schwefel dch. Druck *W. Spring 1001a*.
- Wismuthtrichlorid, Bildungswärme *J. Thomsen 41a*.
- Wolfram, Darstell. *C. F. L. Leffler P. 2326b*.
- Wolframbronzen *G. von Knorre R. 781a*.
- Wolframeisen, Darst. *L. Guétal u. J. Chavanne P. 1891b*.
- Wolframlegirungen, Darst. *C. F. L. Leffler P. 2326b*.
- Wolframsäure, Reduktion, maassanalytische Bestimm. *v. d. Pfordten 508a*; Salze *G. v. Knorre R. 782a*.
- Wolle, Trennung von Seide u. Baumwolle *F. von Löhnel R. 245a*; Absorption v. Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat *E. J. Mills u. J. Takamine R. 973a*.
- X.**
- Xanthin, Einw. von Salzsäure *E. Schmidt R. 1384a*.
- Xylidin (käufll.), Bromhydrat *W. Städler 28a*; (käufll.), Uebf. in Amidom-xylolsulfosäure; Azoxyldisulfosäure *O. Jacobsen u. H. Ledderboge 193a*; Uebf. in Cumidin *Aktienges. für Anilinfabrik. P. 1121a*; (käufll.) Acetylierung dch. Acetamid *W. Kelbe 1200a*.
- α -m-Xylidin, Uebf. in Xylylglycoll, Xylylglycollxylylidid *A. Ehrlich 206a*.
- Xylidinaacrolein, Uebf. in Cryptidin *A. R. Leeds 289a*.
- Xylidinsulfaminsäure, Entst. aus Xylylsulfaminsäure, Eigensch., Salze *O. Jacobsen u. H. Meyer 191a*.
- p-Xylol, Uebf. in Diphenyl-p-xylymethan dch. Benzhydrol *W. Hemilian 2360b*.
- Xylorcin, Entst. aus Amidoxylol, Eig., Anal., Diacetyläther, Verh. geg. Phtalsäureanhydrid *F. Pfaff 1138a*.
- α -m-Xylylglycoll, Entst. aus Xylidin dch. Chloressigsäure *A. Ehrlich 206a*.
- α -m-Xylylglycollxylylidid, Entst. aus Xylidin dch. Chloressigsäureäther, Eig., Anal. *ders. 206a*.
- p-Xylylsäure, Entst. aus α -Lauroil, Campher und Chlorzink *A. Reuter 627a*.
- Xylylsulfaminsäure, Entsteh. au ps-Cumolsulfamid, Eig., Salze *O. Jacobsen u. H. Meyer 190a*.
- Y.**
- Ytterbium, Emissionsspektrum *T. Thalen R. 775a*.
- Yttrium, Atomgewicht *P. T. Clève R. 77a*; Vorkommen im Sphen des bialleser Syenits *A. Cossa R. 782a*.
- Z.**
- Zahn, Einfluss der Mikroorganismen auf die Caries *W. Miller R. 256a*.
- Zelle, Eiseninhalt *A. B. Griffiths R. 1388a*.

- Ziokol, basische, Darst. aus Strontianit u. Thon *C. Stöckmann P. 2694b*.
- Zimmtaldehyd, Uebf. in Phenylchinolin dch. Anilin u. Nitrobenzol *E. Grimaux R. 967a*; Uebf. von Anilin in Phenylchinolin *O. Doebner u. W. v. Miller 1664a*.
- Zimmtanilid, Entst., Eig., Anal. dies. 1865a.
- Zimmtsäure, Synthese nach Th. Swarts *E. Erlenmeyer 152a*; Uebf. in Distyrensäure, Distyrol *E. Erdmann R. 414a*; Darst. aus Benzylidenaceton dch. unterchlorigsaure Salze *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig P. 449a*; Entst. aus Benzaldehyd durch Malonsäure *A. Michael R. 2516b*.
- Zink, Vorkommen im Zustande vollständiger Vertheilung in den dolomitischen Gest. *Dieulafoy R. 225a*; Verbind. mit Arsen dch. Druck *W. Spring 324a*; Destill. im Vacuum *A. Schuller R. 771a*; Verh. gegen Schwefel unter Druck *ders. 1000a*; quant. Best. als Zinksulfid *R. Macarthur R. 1112a*; volum. Best. mit Schwefelnatrium u. Phenolphthalein *C. A. M. Balling R. 1392a*; Trennung von Kupfer dch. Schwefelwasserstoff *E. Berylund R. 1393a*; Legirung m. Kupfer u. Eisen *G. A. Dick R. 1393a*; Trennung von Nickel und Kobalt *O. C. Carter R. 2319b*; Best. *A. Lohr R. 2530b*; Nachweis von Mangan *A. Guyard R. 2691b*; Vorarbeitung auf weisse Farbe *C. F. Claus R. 2695b*; Darst. auf elektrolytischem Wege *R. P. Herrmann P. 2779b*; Aequivalentbest. dch. das Sulfat *H. Raubigny R. 2914b*; Nachweis in Eisenmineralien *A. Deros R. 3075b*; Zinkammoniumbromide, Entsteh., Eig. *G. André R. 954a*.
- Zinkäthyl, Verh. geg. tertiäre und sekundäre Basen *H. Gal R. 961a*.
- Zinkoxybromide, Entsteh., Eig. *G. André R. 955a*.
- Zinkoxyd, Darst. aus zinkarmen Erzen *H. Schmidtman P. 1692a*; Darst. zu Vorlesungsversuchen *M. Rosenfeld 2751b*.
- Zinksulfid, Entst. aus Zink u. Schwefel dch. Druck *W. Spring 1000a*.
- Zinn, Verb. ni. Arsen dch. Druck *ders. 325a*; Verh. geg. Schwefel unter Druck *ders. 1002a*; Verh. gegen Pflanzensäuren *F. P. Hall R. 1216a*.
- Zinnoxidul, Einw. von Jodmethyl *G. Meyer 1442a*.
- Zinnsäure, Darst. aus Natriumstannat dch. Natriumbicarbonat od. Kohlensäure *P. T. Austen R. 78a*; Salze *A. Ditte R. 956a*; Best. *P. T. Austen R. 2532b*.
- Zinnselenür, Entst., Eig. *A. Ditte R. 1862b*.
- Zinnsulfid, Entst. aus Zinn dch. Schwefel unter Druck *W. Spring 1002a*; Schwefelbest. dch. Wasserstoffhyperoxyd *A. Classen u. O. Bauer 1071a*.
- Zinnsulfür, Entst., Eig. *A. Ditte R. 1862b*; Einw. von Salzsäure *ders. R. 2282b*.
- Zinntellurür, Entsteh., Eig. *ders. R. 1862b*.
- Zucker, Endpunkt der Bestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen *J. Moritz R. 437a*; Trennung von Syrup in d. Füllmasse dch. comprimirte Luft ohne Centrifuge *W. Fischer P. 450a*; Behandlung d. Rübensaftes mit Ammoniumchlorid *O. Licht P. 813a*; Uebf. in Acetol *A. Emmerling u. G. Loges 839a*; Abscheidung aus Melasse od. Syrup als Strontianzucker bei niedrigen Temperaturen *C. Scheibler P. 984a*; Vergleichung d. Bestimm. *B. Haas R. 1112a*; Darst. aus Melasse dch. Strontian *Dessauer Aktien-Zucker-Raffinerie P. 1122a*; aus Syrup, Darst. in geeign. Formen *L. May P. 1247a*; Abscheid. als Trisaccharat *E. v. Lipp-*

- mann R. 1376 a; Best. in der Rübe
ders. R. 1396; $C_{12}H_{18}O_9$, Vorkommen
in Lunge u. Speichel von Schwind-
süchtigen A. G. Pouchet R. 1504 a;
aus Lunge u. Speichel Schwind-
süchtiger, Eigensch. ders. R. 1688 a;
Scheidung m. Manganoxydul D. Mc.
Eachran P. 1698 a; (Rohr-), Dest.
mit Kalk A. Pinner 1730 b; Behand-
lung des Rübensaftes mit Eisen-
chlorid O. Licht P. 2327 b; Melasse-
entzuckerung deh. Kalk u. Alkohol
P. Degner R. 2508 b; Einfluss der
Wärme auf Polarisation der Rüben-
säfte ders. R. 2508 b; Wirkung von
Licht u. Wärme auf Rohr- u. Invert-
zucker Gladstone u. Tribe R. 2509 b;
Scheidung deh. basisches Magnesium-
sulfid R. Bergreen P. 2542 b; Schei-
dung mit Wasserglaslösung E. A.
Schott P. 2700 b; Darst. verschied.
Saccharate E. v. Lippmann R. 2764 b;
Mitfällungen aus Lösungen Bleiacetat
P. Lagrange R. 2775 b; Bestimmung
A. Vivien R. 2775 b; Einfluss der
Quantität d. Bestandtheile d. Feh-
ling'schen Lösung auf d. Geschwin-
digkeit der Kupferoxydulausscheid.
F. Urech 2825 b; Scheidung des
Rübensaftes G. Kühnemann P. 2943 b;
Einw. von Kohlensäure auf Kalk-
saccharate D. Loiseau R. 3064 b;
Darst. von Strontianzucker aus Mo-
lassen und Syrupen K. Stuckenberg
P. 3077.
- Zuckerrübe, Vorkommen von Coni-
ferin in d. verholzten Geweben d. --
E. O. v. Lippmann 44 a; Vorkommen
von Oxycitronensäure im Saft ders.
1078 a.
- Zusammensetzung organischer Ver-
bindungen, Bez. z. den Absorptions-
spektron G. Krüss u. S. Oekonomides
2051 b.

